Série A, nº 957
Nº d'ordre :
982

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

par

VO-QUANG YEN

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des additions sur les composés acétyléniques :

— **Chloroformylation des arylacétyléniques.**
— **Hydratation des diacétyléniques.**

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 27 février 1962 devant la Commission d'examen :

MM. H. NORMANT *Président*
A. WILLEMART } *Examinateurs*
P. CADIOT }

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Série A, nº 957
Nº d'ordre :
982

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

par

VO-QUANG YEN

1re *THÈSE*

Contribution à l'étude des additions sur les composés acétyléniques :

— Chloroformylation des arylacétyléniques.
— Hydratation des diacétyléniques.

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 27 février 1962 devant la Commission d'examen :

MM. H. NORMANT *Président*
A. WILLEMART, P. CADIOT *Examinateurs*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M^lle^ COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
M^lle^ CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M^lle^ LE BRETON ..	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me^ TONNELAT ...	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
M^me^ CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me^ HUREL-PY ...		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M^me^ DUBREIL	T	Mathématiques (Agrég.)
M^me^ LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique électricité.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
A. MICHEL	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Énergétique générale.
ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Évolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMAN..	T	Chimie théorique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie physico-chim
VILLE	T	Économétrie.
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay).

PROFESSEURS *(suite)*

ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M^lle^ JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
G. LUCAS	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
M^me^ ALBE-FESSARD.	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
M. JULIA		Études des mol. naturelles complexes.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT		Physicochimie des radioéléments.
M^lle^ QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. CHATELET	T	Chimie (P.C.B.).
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).
L. MICHEL		Physique théor. des hautes énergies (Orsay).
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioéléments (Orsay).
M^me^ COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique physique.
ELLENBERGER	T	Géologie appliquée sur le terr.
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Physiologie générale.
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.).
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.).
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
D. CURIE		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA ...		Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale.
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M^lle^ FOURCROY ...		Biol. végétale (S.P.C.N.)
M^me^ CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
M^lle^ VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géol dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABOEUF		Physiologie animale.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale (P.C.B.)
J. JULLIEN		Chimie (P.C.B.).
MALGRANGE	T	Tech. math. de la Phys.
OLIVIER		Anthropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE...		Phys. E.N.S. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549214_0057

LABORATOIRE DE CHIMIE ORGANIQUE DE L'E. N. S. C. P.
(Professeur A. WILLEMART)
11, rue Pierre-Curie, Paris 5e

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ADDITIONS SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Par

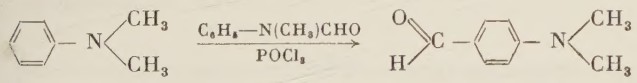
M. VO-QUANG YEN

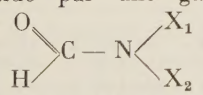
I

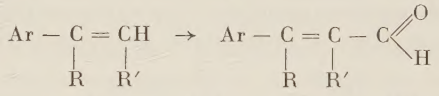
CHLOROFORMYLATION DES ARYLACÉTYLÉNIQUES

A. — Généralités

La réaction de formylation au moyen d'un amide formique tel que le N-méthylformanilide et en présence d'oxychlorure de phosphore a été réalisée pour la première fois par A. Vilsmeier sur le N-diméthylaniline [1] :

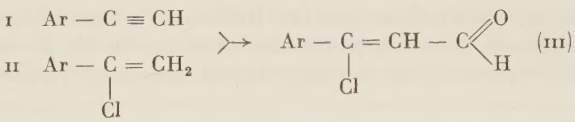


Depuis, de nombreux auteurs ont largement utilisé cette méthode commode pour la formylation des carbures. G. Kalischer [2] a remplacé le N-méthylformanilide par une gamme d'amides de formule générale  (avec X_1, X_2 = H, CH_3 ou C_6H_5) dans la formylation de nombreux dérivés du benzène, du naphtalène et de l'anthracène. J. King [3] applique cette réaction au thiophène et à ses dérivés, Lorentz [4] au diphényléthylène... Récemment, C. J. Schmidle [5] formyle une série de styrènes substitués :



Nous avons jugé intéressant d'étudier la réaction sur les acétyléniques. En commençant par les arylacétylènes (I), nous avons été surpris de constater que l'aldéhyde obtenu n'est pas l'aldéhyde arylpropiolique attendu :

mais un arylchloropropénal par addition simultanée du groupe CHO et d'un atome de chlore. Nous avons remarqué d'autre part que la réaction de Vilsmeier appliquée aux α-chlorostyrènes (II) fournit les mêmes aldéhydes chlorés où la position du chlore est bien déterminée :



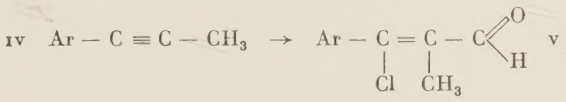
(III)

(1) A. VILSMEIER et A. HAAK, *Ber.*, 1927, **60**, 119.
(2) G. KALISCHER, H. SCHEYER et K. KELLER, U. S. P., 1931, 1807693.
(3) J. KING et F. F. NORD, *J. Org. Chem.*, 1948, **13**, 635.
(4) H. LORENTZ et R. WIZINGER, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 600.
(5) C. J. SCHMIDLE et P. G. BARNETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3209.

Thèse M. VO-QUANG YEN, 1962 (*c*).

La réaction de Vilsmeier nous a permis ainsi d'obtenir des aryl-1 chloro-1 propénals-3 (III) difficiles à préparer par une autre méthode. Quelque temps après la publication d'une note [6] relative à nos premiers résultats, des chercheurs allemands ont demandé l'ouverture d'un pli cacheté [7] qui, sous le titre de « Chloroformylierung von Phenyl-acetylen zu β-Chlor-zimtaldehyden » a confirmé notre travail. Pour nommer cette réaction, nous avons créé le terme chloroformylation (qui correspond à une addition) afin d'éviter toute confusion avec celui de formylation (qui se rapporte à une substitution).

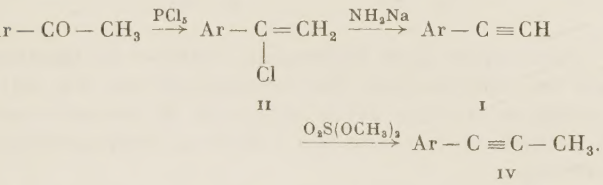
Nous avons étendu ensuite cette réaction aux aryl-1 propynes-1 (IV) qui nous ont donné des aryl-1 chloro-1 méthyl-2 propénals-3 (V) [8] :



Nous avons examiné les propriétés chimiques des aldéhydes chlorés obtenus : formation des dérivés caractéristiques (semi-carbazone, phénylhydrazone, dinitrophénylhydrazone, oxime), oxydation en acides carboxyliques, condensation avec les cétones en chalcones, et nous avons étudié les spectres infra-rouge et ultraviolet de certains de ces produits.

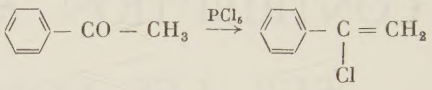
B. — Préparation des α-chlorostyrènes (II) et des acétyléniques (I, IV)

Dans notre travail, nous avons préparé un certain nombre de matières premières : les α-chlorostyrènes (II), les arylacétylènes (I) et les aryl-1 propynes-1 (IV) :



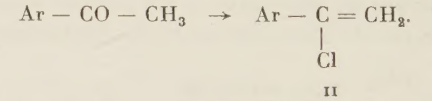
Les α-chlorostyrènes (II) sont obtenus en traitant les arylméthylcétones par le pentachlorure de phosphore. Sous l'action d'une base forte telle que l'amidure de sodium, ces α-chlorostyrènes donnent les arylacétylènes (I). Ces derniers peuvent être méthylés en aryl-1 propynes-1 (IV) correspondants.

B_1. Les α-chlorostyrènes (II) et les arylacétylènes (I). — Le premier terme de la série, l'α-chlorostyrène, a été préparé par Ch. Dufraisse [9] dans l'éther de pétrole. Nous inspirant des travaux de M. Bourguel [10], nous avons mis directement en contact l'acétophénone et le pentachlorure de phosphore. Après évaporation de l'oxychlorure de phosphore sous vide, au bain-marie, l'α-chlorostyrène est distillé sous pression réduite sans autre traitement. Le mode opératoire est donc simplifié et le rendement nettement amélioré, surtout quand on prend soin de terminer la réaction par un chauffage au bain-marie vers 70°-80° pendant une demi-heure. Le tableau ci-dessous permet de comparer les rendements :



Méthodes de réaction	II, Ar = C_6H_5 Rdt p. 100
Avec éther de pétrole [9]	48
Sans solvant, sans chauffage	57
Sans solvant, avec chauffage	64

Nous avons appliqué cette méthode de préparation aux α-chlorostyrènes substitués en para sur le noyau. Nous avons obtenu des produits liquides incolores ou jaunâtres dont l'analyse met en évidence un excès de chlore dû à la présence vraisemblable du dérivé dichloré. Cependant, ayant constaté que les α-chlorostyrènes ne sont pas très stables à l'air, à la lumière et à la chaleur, nous avons préféré distiller rapidement et effectuer la purification au stade suivant. Cette remarque est particulièrement valable dans le cas du *p*.méthoxy α-chlorostyrène. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

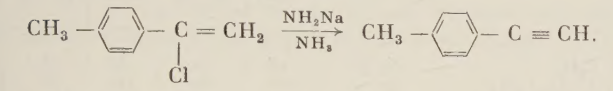


Ar	II, Rdt p. 100	E° (mm)		Cl p. 100 Calc.	Cl p. 100 Tr.
C_6H_5	64	78 — 82 (15)	A	25,6	27,4
p.Br.C_6H_4	77	122 — 125 (13)		16,2	18,0
p.CH_3.C_6H_4	74,5	101 — 102 (20)	B	23,3	24,1
p.CH_3O.C_6H_4	35	118 — 130 (13)	C	21,1	24,9

A) $E_9 = 64°$ [9] ; B) $E_{13} = 96°$-97,5° [11] ; $E_{12} = 86°$-96° [12] ; C) $E_{16} = 115°$-125°, F = 45° [13].

(6) Y. VO-QUANG, P. CADIOT et A. WILLEMART, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2356.
(7) W. ZIEGENBEIN et W. FRANK, *Angew. Chem.*, 1959, **18**, 573.
(8) Y. VO-QUANG, P. CADIOT et A. WILLEMART, Communication à la Société Chimique de France, 24 novembre 1961.
(9) C. DUFRAISSE et J. E. VIEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 877.
(10) M. BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 1629.
(11) K. AUWERS et G. KEIL, *Ber.*, 1903, **36**, 1876.
(12) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 644.
(13) R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1940 [5], **7**, 222.

Pour la préparation des arylacétylènes (IV), nous pouvons déchlorhydrater les α-chlorostyrènes (II) par une base forte. Dans le cas du *p*.tolylacétylène, la potasse alcoolique a été utilisée par J. R. Johnson [14], tandis que A. Willemart [12] employait l'amidure de sodium à 150°. Dernièrement, une variation de la réaction est apportée par V. Prey [15] avec l'essence (E = 160°). Nous avons montré que l'action de l'amidure de sodium, agent de déshydrohalogénation à la fois doux et puissant, permet d'atteindre des rendements bien meilleurs, dans l'ammoniac liquide :

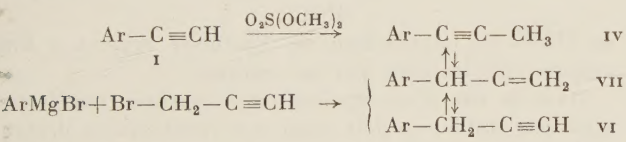


Méthode de déchlorhydratation	IV, Ar = *p*.$CH_3.C_6H_4$ Rdt p. 100
Potasse en poudre. Alcool. Bain-mar e, 4 h [14]	25
Amidure de sodium. Bain d'huile 150°, 15 mn [12]	30
Amidure de sodium. Ammoniac liquide une nuit	61

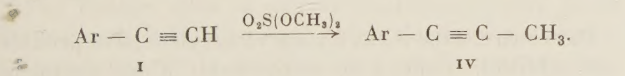
B_2. Les aryl-1 propynes-1 (IV) et leurs isomères (VI, VII). — Pour accéder aux aryl-1 propynes-1 (IV), nous avons étudié deux méthodes :

1° la méthylation des arylacétylènes (I) ;

2° l'isomérisation d'un mélange d'aryl-1 propyne-2 (VI) et d'arylallène (VII) provenant de la condensation du bromure de propargyle sur un bromure d'arylmagnésium :



Dans la première méthode, nous avons sodé l'arylacétylène (I) avec du sodium pulvérisé ; la méthylation a été faite avec le sulfate de méthyle [16] dans du tétrahydrofuranne anhydre :



Ar	E° (mm)	IV, Rdt p. 100
C_6H_5	69 [12] A	47
p.$CH_3.C_6H_4$	70 [1]	49
p.$CH_3O.C_6H_4$	98 [2] B	41
A) E_{13} = 73° [16] ; E_{15} = 71°-74° [17] ; E_{16} = 74°-76° [18] : B) E_9 = 115°-117° [19].		

Pour la transformation prototropique en aryl-1 propyne-1 (IV), nous avons utilisé un mélange obtenu en condensant du bromure de propargyle sur les bromures d'aryl-magnésium d'après le principe donné par M. Gaudemar [20]. Cet auteur opérant vers — 10°-15°, a préparé un mélange des deux isomères propargylique (VI) et allénique (VII) dans le cas Ar = C_6H_5. En travaillant à la température d'ébullition de l'éther pendant une heure, nous avons observé la formation de trois isomères (IV), (VI) et (VII) dans la plupart des cas. Nous avons pu étudier quantitativement le système en équilibre prototropique propargyl-allényl-propynylique :

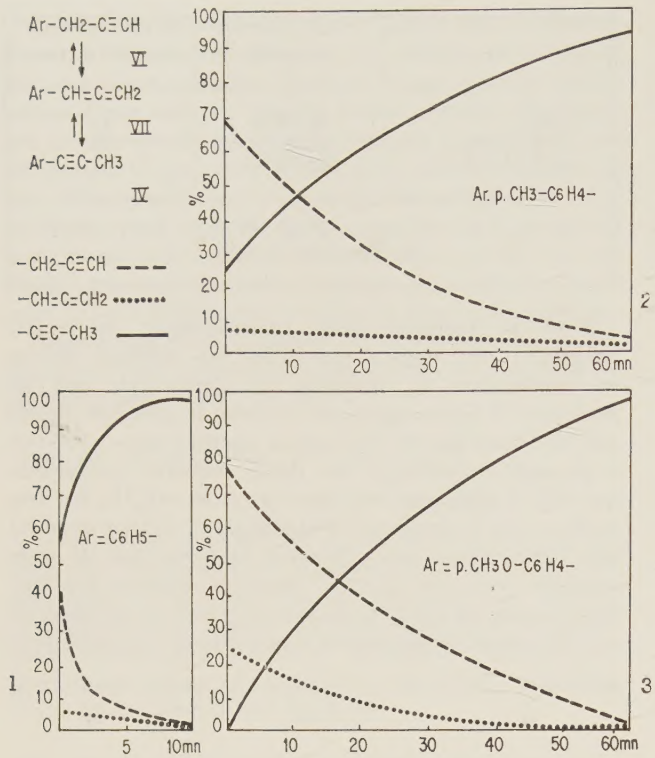
au moyen de la chromatographie à phase gazeuse (silicones 10 p. 100 sur célite à 150°), des dosages de la fonction acétylénique vraie [21] et par l'examen des spectres infra-rouge et Raman.

A partir de 0,1 mole d'un mélange de trois isomères (IV), (VI) et (VII), nous avons réalisé l'isomérisation en présence de 1 g de potasse sèche dans 50 ml de tétrahydrofuranne anhydre en ébullition. La variation des proportions des trois isomères en fonction du temps est représentée dans les trois figures suivantes (fig. 1 pour Ar = C_6H_5 ; fig. 2 pour Ar = *p*.$CH_3.C_6H_4$; fig. 3 pour Ar = *p*.$CH_3O.C_6H_4$).

Nous remarquons d'abord que la durée d'isomérisation en aryl-1 propyne-1 (IV) est relativement plus longue dans les cas où Ar = *p*.$CH_3.C_6H_4$ et *p*.$CH_3O.C_6H_4$ en raison de l'effet donneur des substituants en para sur le noyau. En outre, dans ces deux exemples, la disparition de l'acétylénique vrai (VI) est plus difficile pour Ar = *p*.$CH_3O.C_6H_4$ où l'effet donneur est plus fort.

Ensuite, d'après l'allure des courbes représentées dans les figures précédentes nous devons nous attendre à un état d'équilibre où l'isomère propynylique (IV) domine, mais les deux autres isomères propargylique (VI) et allénique (VII) subsistent encore. En effet, au bout de 10 minutes d'isomérisation pour le cas Ar = C_6H_5 et une heure pour les deux autres cas, la présence des

[14] J. R. Johnson et W. L. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 475.
[15] V. Prey et H. Berbalk, *Monatsh. Chem.*, 1951, **82**, 990.
[16] M. Bourguel, *C. R. Acad. Sci.*, 1928, **186**, 1212.
[17] R. Truchet, *Ann. Chim.*, 1931, **16**, 395.
[18] N. Lozach et M. Denis, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **69**, 1016.
[19] G. L. Hobday et W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, 1943, 609.
[20] M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1956 [1], 184.
[21] S. Prévost, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1742.



Système en isomérisation
(à partir d'un mélange de 3 isomères).

trois isomères est encore très nette. Toutefois, après un temps double d'isomérisation, l'acétylénique vrai (VI) n'est plus décelable par dosage. La précision des chiffres présentés dans le tableau ci-dessous est vraisemblablement de l'ordre de quelques pour-cent :

Ar	Temps (mn)	$-CH_2-C\equiv CH$	$-CH=C=CH_2$	$-C\equiv C-CH_3$
C_6H_5	10	2,2	2,3	95,5
$p.CH_3.C_6H_4$	60	3,3	4,1	92,6
$p.CH_3O.C_6H_4$	60	5	1,6	93,4

En plus de la persistance de la bande due à l'arylallène (VII) dans le chromatogramme à phase gazeuse, la présence de cet isomère est décelable par une bande d'absorption à 1 950 cm^{-1} dans l'infra-rouge et 1 946 cm^{-1} dans le spectre Raman. L'aryl-1 propyne-1 (IV) qui ne présente qu'une faible bande d'absorption dans l'infra-rouge à 2 300 cm^{-1} est mis en évidence par une double bande assez intense à 2 220 cm^{-1} et 2 254 cm^{-1} dans le spectre Raman.

Nous avons constaté d'autre part que le rendement global de l'isomérisation du mélange des trois isomères en aryl-1 propyne-1 (IV) décroît avec le temps comme le montre le tableau ci-dessous. C'est sans doute à cause de la décomposition de l'arylallène (VII) qui se polymérise assez rapidement à la température ambiante.

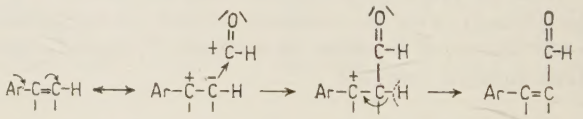
Ar	Condensation Rdt p. 100 (3 isomères)	Isomérisation en aryl-1 propyne-1 (IV)			
		Temps (mn)	Rdt p. 100	Temps (mn)	Rdt p. 100
C_6H_5	65,5	10	82	20	73
$p.CH_3.C_6H_4$	70	60	80	120	69
$p.CH_3O.C_6H_4$	52	60	75	120	61,5

L'obtention des aryl-1 propynes-1 (IV) à partir des bromures d'arylmagnésium constitue une voie d'accès relativement moins onéreuse que la méthylation des arylacétylènes (I) qui nécessite une longue préparation. Les produits ainsi obtenus, bien que contenant un faible pourcentage d'autres isomères, peuvent être utilisés directement sans inconvénient.

C. — Réaction de chloroformylation

Le mécanisme de la réaction de formylation a été abordé par plusieurs auteurs : A. Vilsmeier [1] lui-même, puis A. Lorentz [4], C. Jutz [22] et récemment H. H. Bosshard [23]. D'après les conceptions modernes [24], le N-méthylformanilide est une source de $\overset{+}{HC}=O$. Avec l'oxychlorure de phosphore, le complexe intermédiaire $C_6H_5-\overset{+}{N}(CH_3)=CHO,POCl_3$ permet un transfert de $\overset{+}{HC}=O$. La réaction de Vilsmeier revient à une attaque électrophile par ce cation.

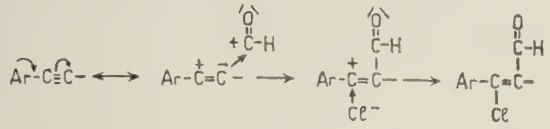
Dans le cas d'un styrène où le carbocation formé n'est pas stable, on doit avoir une substitution électrophile, c'est-à-dire une simple formylation :



Par contre, dans le cas d'un arylacétylène, il se produit une addition. Celle-ci se composerait d'une première phase d'attaque électrophile par le cation CHO^+,

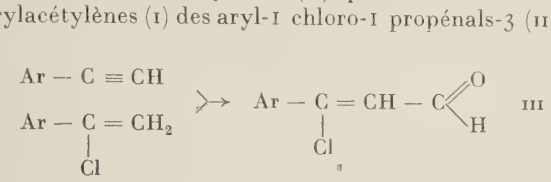
[22] C. JUTZ, *Ber.*, 1958, **91**, 850.
[23] H. H. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID et H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, 1959, **42**, 1659.
[24] D. J. CRAM et G. S. HAMMOND, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company Inc, 1959, 383.

suivie d'une attaque nucléophile par l'anion Cl^- sur le carbocation stabilisé par conjugaison entre le groupe carbonyle et la double liaison :



Le résultat de cette addition est une chloroformylation au lieu d'une simple formylation.

A côté des α-chlorostyrènes (II) qui donnent comme les arylacétylènes (I) des aryl-1 chloro-1 propénals-3 (III)



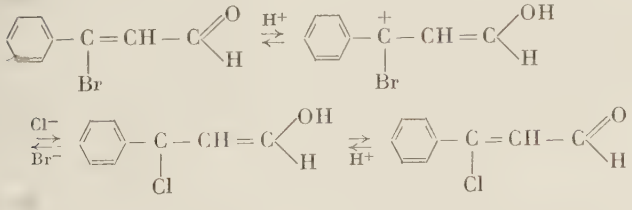
nous avons appliqué cette réaction aux styrènes bromés dans la chaîne latérale.

Chez l'α-bromostyrène, l'effet donneur par conjugaison du brome favorise l'attaque électrophile en ω :

Le produit formé par formylation est le vinylogue d'un chlorure d'acide susceptible de donner lieu à l'échange d'halogènes [25] :

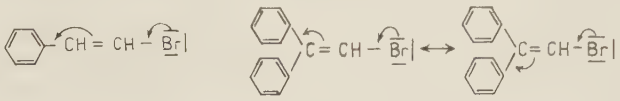
$$RCOX + HX' \rightarrow RCOX' + HX,$$

d'où l'équilibre suivant permettant le remplacement du brome :



L'α-bromostyrène fournit ainsi le chloro-1 phényl-1 propénal-3 comme l'α-chlorostyrène.

Par contre, dans le cas de l'ω-bromostyrène et de l'ω-bromodiphényléthylène, l'effet donneur par conjugaison appauvrit la double liaison en électrons et s'oppose aux attaques électrophiles sur celle-ci, ceci indépendamment d'un encombrement stérique plus grand qui ne semble pas être le phénomène principal. Malgré plusieurs essais, nous avons toujours retrouvé les matières de départ non transformées.



C_1. Étude systématique des facteurs de la réaction. — Nous avons réalisé l'étude des facteurs de la réaction sur le phénylacétylène en faisant varier le solvant, le temps et la température de réaction, la nature de l'amide et les proportions des réactifs.

Solvant. — Nous avons constaté que la baisse de rendement est très importante en présence d'un solvant. Ainsi en opérant sur le phénylacétylène nous avons constaté que le rendement est très faible en présence de benzène et que le phénylacétylène est complètement récupéré lorsque l'éther est choisi comme solvant. Le tableau ci-après groupe les rendements en chloro-1 phényl-1 propénal, l'opération étant faite avec les proportions stœchiométriques de phénylacétylène (0,1 mole), de N-méthylformanilide et d'oxychlorure de phosphore.

Solvant (ml/0,1 mole)	Temps et température	III, Ar=C_6H_5 Rdt p. 100
Éther (60)	5 mn vers −12° et 15 h vers 0° 5 mn vers +15° et 1 h vers 70°	0 0
Benzène (60) . . .	5 mn vers −12° et 15 h vers 0° 5 mn vers +17° et 1 h vers 75°	5,5 5,5
Sans solvant . . .	5 mn vers − 2° et 15 h vers 0°	22

Temps et température. — Nous avons obtenu le meilleur résultat avec une réaction à basse température (vers 0°), pendant une durée de l'ordre de 10 heures. Une augmentation de ce temps paraît sans intérêt comme le montre le tableau suivant :

Temps (h)	III, Ar = C_6H_5 Rdt p. 100
5	30
10	55
20	58
30	60

(Essai sur 0,01 mole de phénylacétylène, sans solvant. L'aldéhyde est dosé par oximation).

[25] H. STAUDINGER et E. ANTHES, *Ber.*, 1913, **46**, 1431.

L'élévation de température au début de la réaction a pour conséquence une baisse de rendement. L'agitation y joue aussi un rôle comme le montre le tableau ci-dessous :

Temps et température	III, Ar = C_6H_5 Rdt p. 100
5 mn vers + 17° et 1 h vers 75°	21
5 mn vers + 17° 3 h vers — 20°	22
5 mn vers — 2° 15 h vers — 0° (sans agitation)	22
5 mn vers — 2° 15 h vers 0 — 10° (avec agitation)	39

(Essai sur 0,1 mole de phénylacétylène, sans solvant).

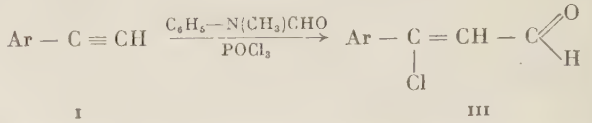
Nature de l'amide et proportions des réactifs. — Nous avons essayé successivement le diméthylformamide et le N-méthylformanilide, tout en faisant varier les proportions de l'oxychlorure de phosphore. Dans l'ensemble, nous avons constaté que le diméthylformamide ne convient pas à la chloroformylation du phénylacétylène. Un excès d'oxychlorure de phosphore semble la favoriser faiblement, par contre un excès d'amide n'influence pas le rendement.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

Amide	mole / 0,01 mole	Temps (h)	$POCl_3$ mole / 0,01 mole	III, Ar = C_6H_5 Rdt p. 100
Diméthylformamide	0,02	12	0,01	10
		24	0,01	10
		24	0,02	15
N-méthylformanilide	0,01	12	0,01	40
		24	0,01	58
		12	0,02	50
		24	0,02	60
N-méthylformanilide	0,02	24	0,01	55
		24	0,02	60

(Essai sur 0,01 mole de phénylacétylène ; température de réaction : 15°. L'aldéhyde est dosé par oximation).

C_2. **Influence des substituants en para dans le noyau.** — Comme nous l'avons remarqué, la réaction de chloroformylation est de type électrophile, donc doit être favorisée par la présence en para dans le noyau des groupes à effet donneur (+ E, + I), alors que certains groupes à effet attracteur (— E, — I), peuvent l'empêcher totalement. En effet, nous avons constaté expérimentalement que le rendement est amélioré par la présence en para dans le noyau aryle des substituants Br, CH_3 et surtout CH_3O, alors que le groupe NO_2 empêche la réaction. Nous voyons nettement cette influence dans le tableau ci-après relatif à la réaction de chloroformylation des arylacétylènes (I) :

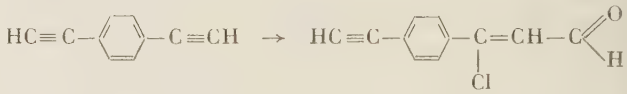


I III

Effet donneur croissant	Ar	III, Rdt p. 100
↑	*p*.CH_3O.C_6H_4	67
	p.CH_3.C_6H_4	46
	p.Br.C_6H_4	41
	C_6H_5	39
	p.NO_2.C_6H_4	0

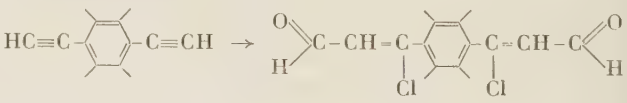
Nous n'avons pas manqué d'essayer la réaction sur des acétyléniques aliphatiques tels que l'hexyne et le pentyne qui sont retrouvés non transformés en fin d'expérience.

Le *p*.diéthynylbenzène réagit par une seule de ses triples liaisons. L'aldéhyde formé, ayant un effet attracteur, empêche la réaction sur l'autre groupe acétylénique quelles que soient les proportions des réactifs mises en œuvre. Nous avons ainsi obtenu un monoaldéhyde : le chloro-1 *p*.éthynylphényl-1 propénal-3 (IX) :



XIII IX

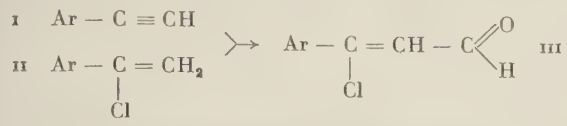
Par contre, avec le diéthynyl-9,10 anthracène dont le noyau est beaucoup plus riche en électrons on aboutit directement à la diréaction qui fournit par conséquent un dialdéhyde : le *bis*(chloro-1 propénal-3) yl-9,10 anthracène (XI) :



X XI

C_3. **Produits obtenus.** — De l'étude précédente des facteurs, nous avons déduit un mode opératoire type pour nos réactions de formylation des α-chlorostyrènes (II) et de chloroformylation des arylacétylènes (I). Il consiste à agiter pendant une demi-heure un mélange de 0,1 mole de N-méthylformanilide et de 0,12 mole d'oxychlorure de phosphore, le récipient étant préalablement refroidi dans un bain glace-sel. On introduit doucement, tout en agitant, 0,1 mole de produit à formyler ou à chloroformyler, puis on continue à agiter à la température ambiante pendant 15 heures,

Le mélange réactionnel est traité par l'eau contenant 10 p. 100 d'acétate de sodium. L'extraction se fait d'après les méthodes habituelles. Nous groupons ci-dessous les résultats obtenus avec les arylacétylènes (I) et les α-chlorostyrènes (II) :

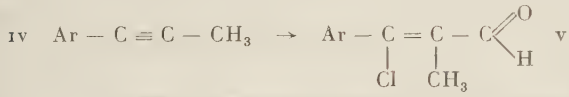


Ar	III, Rdt p. 100 à partir de I	III, Rdt p. 100 à partir de II	Constantes	Semicarbazone F°	Phénylhydrazone F°	Dinitrophén. F°	Oxime F°
C_6H_5	39	45	E_{13}=128° A	234	150	226	78 C
$p.Br.C_6H_4$	41	24	F=102°	233	157	258	120
$p.CH_3.C_6H_4$	46	68	$E_{0,5}$=120°	256	148	235	110
$p.CH_3O.C_6H_4$	67	51	F= 60° B	225	158	210	137

A) E_{10} = 125°-126° [26] [27] ; B) F = 62° [7] ; C) F = 78° [26]

Nous remarquons que les α-chlorostyrènes (II) constituent des matières premières plus intéressantes, tant par la facilité de leur préparation que par les rendements plus élevés auxquels ils conduisent (compte tenu de ce que le rendement de formation d'arylacétylène (I) à partir d'α-chlorostyrènes (II) varie entre 30 et 70 p. 100).

Dans le cas des aryl-1 propynes-1 (IV), les rendements en aryl-1 chloro-1 méthyl-2 propénals-3 (V) paraissent meilleurs que dans celui des arylacétylènes (I). Le groupe CH_3 semblerait ajouter son effet inductif + I.



Ar	V, Rdt p. 100	Constantes	Semicarbazone F°	Dinitrophén. F°	Oxime F°
C_6H_5	47	$E_{0,5}$ = 94°	162	227	120
$p.CH_3.C_6H_4$	53,5	$E_{0,5}$ = 102°	228	196	155
$p.CH_3O.C_6H_4$	55	$E_{0,5}$ = 135° F = 44°	250	184	126

Pour les diéthynylarènes, nous n'avons pu travailler que sur de petites quantités et les rendements obtenus sont susceptibles d'amélioration.

p.Diéthynylbenzène XI. Rdt : 20 p. 100. F = 103°. F = 102°-104° [7]. Semicarbazone. F = 260°. Dinitroph. F = 245°.

Diéthynyl-9,10 anthracène XI. Rdt : 17 p. 100. F = 215°.

Parmi les aldéhydes chlorés obtenus les liquides sont moins stables. Tous se décomposent toutefois lentement à l'air et à la lumière.

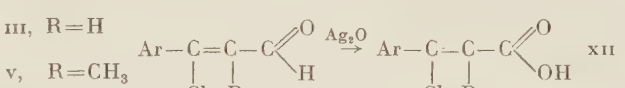
D. — Propriétés des arylchloropropénals (III) et (V)

Les dérivés caractéristiques des aldéhydes obtenus tels que la semicarbazone, la phénylhydrazone, la dinitro-2,4 phénylhydrazone et l'oxime sont présentés dans les tableaux précédents. Nous avons plus particulièrement étudié l'oxydation de ces aldéhydes en acides carboxyliques correspondants au moyen de l'oxyde d'argent, et leur condensation en milieu alcalin avec les cétones aliphatiques et cycliques pour donner des composés du type chalcone.

D_1. Oxydation en acides carboxyliques. — L'oxydation des arylchloropropénals (III, V) par l'oxyde d'argent en milieu alcalin constitue une voie d'accès commode aux acides arylchloropropénoïques (XII) [28] [29].

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : à une solution alcoolique de 0,01 mole d'aldéhyde sont ajoutées des solutions aqueuses de 0,04 mole de nitrate d'argent et de 0,08 mole de soude. Le mélange réactionnel est agité pendant une nuit. On essore le précipité et on acidifie le filtrat par l'acide chlorhydrique. L'acide carboxylique brut qui précipite est essoré. Recristallisés dans de l'eau ou de l'alcool dilué, les acides arylchloropropénoïques (XII) se présentent sous forme de cristaux blancs.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.



Ar	R	XII, Rdt p. 100	F°
C_6H_5	H	56	143 A
$p.Br.C_6H_4$	H	68	173
$p.CH_3.C_6H_4$	H	61	168
$p.CH_3O.C_6H_4$	H	47	166
C_6H_5	CH_3	58	116 B
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	43	107

A) F = 143° [10] [30] [31] [32] ; B) F = 116° [33]

[26] K. v. AUWERS et R. HÜGEL, *J. prak. Chem.*, 1935, **143**, 179.
[27] J. v. BRAUN et J. OSTERMAYER, *Ber.*, 1937, **70** B, 1102.
[28] M. DELÉPINE et P. BONNET, *C. R. Acad. Sci.*, 1909, **149**, 39.
[29] J. LIEBIG, *Ann. Pharm.*, 1835, **14**, 140.
[30] MULLIKEN, *Thèse Leipzig*, 1890, 37.
[31] W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1885, **47**, 256.
[32] A. MICHAEL et J. PENDLETON, *J. prak. Chem.*, 1832 [2], **40**, 67.
[33] W. H. PERKIN et A. CALMAN, *J. Chem. Soc.*, 1887, **49**, 157.

Dans le but de comparer les acides isomères à chaîne droite et à chaîne ramifiée et de préciser la structure des acides (XII) (R = CH_3) précédemment obtenus, nous avons synthétisé d'autre part les acides aryl-1 chloro-2 butène-2 oïques (XIV) en deux stades :

1° carbonatation du bromure d'aryl-1 propyne-2 magnésium par de la carboglace dans une bombe sous pression ;

2° puis traitement de l'acide α-acétylénique (XIII) obtenu par un courant d'acide chlorhydrique sec à chaud pendant 5-10 heures :

$$Ar-CH_2-C\equiv C-MgBr \xrightarrow{CO_2} \underset{\text{XIII}}{Ar-CH_2-C\equiv C-COOH} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{XIV}}{Ar-CH_2-\overset{Cl}{\overset{|}{C}}=CH-COOH.}$$

Les acides (XIII) et (XIV) recristallisés dans l'éther de pétrole se présentent sous forme de cristaux incolores.

Ar	XIII		XIV	
	Rdt p. 100	F°	Rdt p. 100	F°
C_6H_5	34,5	48 A	41	90
$p.CH_3.C_6H_4$	35	72	47,5	94
$p.CH_3O.C_6H_4$	31	86	43	80

A) Masse visqueuse non cristallisable [34]

Nous avons constaté généralement une élévation de point de fusion des acides (XIV), vraisemblablement des acides trans, par rapport aux acides non chlorés (XIII). Par contre, ces mêmes acides à chaîne droite (XIV), moins conjugués que leurs isomères ramifiés (XII) fondent plus bas que ces derniers.

En infra-rouge, les acides (XIII) présentent une bande acétylénique très nette à 2 250 cm^{-1}. Elle disparaît complètement dans le spectre des acides (XIV) où l'on voit apparaître la bande éthylénique à 1 640 cm^{-1}.

D_2. **Condensation en chalcones.** — Possédant des aldéhydes chlorés non saturés, il nous a paru intéressant de préparer une série de chalcones pour les tester ultérieurement et examiner leur spectre dans l'ultra-violet.

La préparation se fait aisément par réaction en milieu alcoolique entre une molécule de cétone aliphatique et une molécule d'aldéhyde d'une part et une molécule de cétone cyclique et deux molécules d'aldéhyde d'autre part, en présence de quelques gouttes de soude aqueuse.

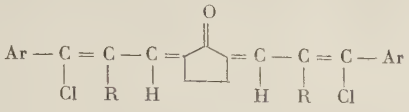
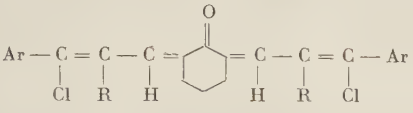
Nous présentons les résultats dans les tableaux suivants avec les longueurs d'onde du maximum d'absorption et les coefficients d'extinction des bandes dans l'ultra-violet de ces chalcones. Nous avons remarqué qu'il existe une deuxième bande d'absorption moins nette située vers 240-260 mμ pour les chalcones du type (XV) et vers 260-280 mμ pour celles de type (XVI). Le solvant utilisé est l'alcool.

$$Ar-\underset{Cl}{\overset{|}{C}}=\underset{R}{\overset{|}{C}}-C\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{H}} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar' \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{XV}}{Ar-\underset{Cl}{\overset{|}{C}}=\underset{R}{\overset{|}{C}}-CH=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar'.}$$

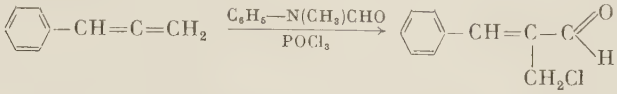
Ar	R	Ar'	XV Rdt p. 100	F°	λ max mμ	ε.10^{-3} mol.g/l
C_6H_5	H	C_6H_5	52	90	340	26,4
C_6H_5	H	$p.Br.C_6H_4$	61	130	345	27,6
C_6H_5	H	$p.Cl.C_6H_4$	60	124	344	30,9
C_6H_5	H	$p.CH_3O.C_6H_4$	69	134	344	36,7
$p.CH_3.C_6H_4$	H	C_6H_5	49	75	352	26,2
$p.CH_3.C_6H_4$	H	$p.Br.C_6H_4$	57	148	356	30,3
$p.CH_3.C_6H_4$	H	$p.Cl.C_6H_4$	62	143	354	26,2
$p.CH_3.C_6H_4$	H	$p.CH_3.C_6H_4$	54	99	350	27,0
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	62	110	323	20,9
C_6H_5	CH_3	$p.CH_3.C_6H_4$	57	95	323	24,9
C_6H_5	CH_3	$p.CH_3O.C_6H_4$	63	124	330	27,6
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	$p.Br.C_6H_4$	51	113	334	26,4
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	$p.Cl.C_6H_4$	55	117	333	25,3
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	$p.CH_3.C_6H_4$	59	100	326	26,6
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	$p.CH_3O.C_6H_4$	66	143	334	36,8

$$Ar-\underset{Cl}{\overset{|}{C}}=\underset{R}{\overset{|}{C}}-C\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{H}} + \text{(cyclopentanone)} + \text{(cyclopentanone)}-C\overset{O}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{H}} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{XVI}}{Ar-\underset{Cl}{\overset{|}{C}}=\underset{R}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}=\text{(cyclopentanone)}=\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\overset{|}{C}}=\underset{Cl}{\overset{|}{C}}-Ar.}$$

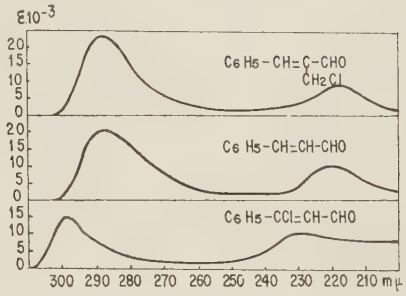
[34] M. BOURGUEL, *Ann. Chim.*, 1925 [3], 325.

Ar	R	XVI, Rdt p. 100	Fº	λ max mμ	ε.10⁻³ mol.g/l
					
C_6H_5	H	72	165	406	49,6
$p.CH_3.C_6H_4$	H	69	194	418	47,1
$p.CH_3O.C_6H_4$	H	76	195	411	44,6
C_6H_5	CH_3	68	186	379	31,8
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	64	180	350	24,4
					
C_6H_5	H	71	216	389	59,3
$p.CH_3.C_6H_4$	H	74	244	395	42,2
$p.CH_3O.C_6H_4$	H	75	180	433	52,5
C_6H_5	CH_3	67	143	348	20,3
$p.CH_3.C_6H_4$	CH_3	61	149	384	30,0

Chloroformylation du phénylallène. — Devant ces résultats, nous avons jugé intéressant d'examiner l'action du N-méthylformanilide et de l'oxychlorure de phosphore sur les arylallènes. L'application de la réaction de Vilsmeier sur le phénylallène fournit ainsi le chloro-méthyl-2 phényl-1 propénal-3 (F = 67°) :



Son spectre ultra-violet présente une bande très nette à 289 mμ (ε = 24 200) à côté d'une autre plus large vers 222 mμ (ε = 10 200), ce qui rapproche sa structure de celle de l'aldéhyde cinnamique.



Spectres ultra-violets des arylpropénals.

D'autre part, la résonance magnétique nucléaire (*) met en évidence deux protons du groupe CH_2Cl à 212,5 cps (3,54 p. p. m.), les protons aromatiques et le proton vinylique autour de 452 cps (7,53 p. p. m.), ainsi que le proton aldéhydique à 575 cps (9,58 p. p. m.), ce qui semble confirmer la structure proposée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

α-Chlorostyrène $C_6H_5 - CCl = CH_2$. — Dans un ballon contenant 21 g (0,1 mole) de pentachlorure de phosphore refroidi par un bain d'eau glacée, on ajoute par petites fractions 12 g (0,1 mole) d'acétophénone. On chasse l'oxychlorure de phosphore sous vide puis on distille sous pression réduite. E_{15} = 78-80°. E_9 = 64° (9). Poids : 9 g. Rdt : 64 p. 100.

Anal. : C_8H_7Cl : Calc. p. 100 : Cl, 25,6. — Tr. : Cl, 27,4.

***p*.Bromo α-chlorostyrène**
***p*.$Br.C_6H_4 - CCl = CH_2$.** — Même mode opératoire avec 19,9 g (0,1 mole) de *p*.bromo-acétophénone. La réaction démarrant assez difficilement, on doit tiédir légèrement le ballon. E_{13} = 122-125°. Poids : 16,5 g. Rdt : 77 p. 100.

Anal. : C_8H_6BrCl : Calc. p. 100 : Cl, 16,2. — Tr. : Cl, 18,0.

***p*.Méthyl α-chlorostyrène**
***p*.$CH_3.C_6H_4 - CCl = CH_2$.** — Même mode opératoire avec 13,4 g (0,1 mole) de *p*.méthylacétophénone. E_{20} = 101°. E_{13} = 96-97° (11). E_{12} = 86-96° (12). Poids : 11,5 g. Rdt : 74,5 p. 100.

Anal. : C_9H_9Cl : Calc. p. 100 : Cl, 23,3. Tr. : Cl, 24,1.

***p*.Méthoxy α-chlorostyrène**
***p*.$CH_3O.C_6H_4 - CCl = CH_2$.** — Même mode opératoire avec 15 g (0,1 mole) de *p*.méthoxyacétophénone. Même remarque que pour le *p*.bromo α-chlorostyrène. E_{13} = 118-130° E_{16} = 115-125°. F = 45° (13). Poids : 5,9 g. Rdt : 35 p. 100.

Anal. : C_9H_9ClO : Calc. p. 100 : Cl, 21,1. — Tr. : Cl, 24,9.

Phényl-1 propyne-1 $C_6H_5 - C \equiv C - CH_3$. — *a)* **A partir du phénylacétylène.** — On introduit 51 g (0,5 mole) de phénylacétylène dans un ballon contenant 11,5 g (0,5 mole) de sodium pulvérisé couvert par 400 ml de tétrahydrofuranne anhydre. On porte

(*) Nous remercions M. Fernand Hemmert de l'Institut de Chimie de Strasbourg à qui nous devons cette détermination.

au reflux une heure, puis on ajoute lentement 63 g (0,5 mole) de sulfate de méthyle. On chauffe à l'ébullition encore une heure. L'excès de sulfate de méthyle est détruit par agitation du mélange réactionnel avec de l'eau tiède puis avec de l'eau ammoniacale tiède. La solution tétrahydrofurannique est séparée, séchée et distillée. $E_{12} = 69^{\circ}$. Poids : 27,5 g. Rdt : 47 p. 100. C_9H_8. $E_{13} = 73^{\circ}$ [16]. $E_{15} = 71\text{-}74^{\circ}$ [17]. $E_{16} = 74\text{-}76^{\circ}$ [18].

b) **A partir du bromobenzène.** — A une solution éthérée de bromure de phényl-magnésium provenant de 78,5 g (0,5 mole) de bromobenzène et refroidie par un bain d'eau, on introduit lentement 59,5 g (0,5 mole) de bromure de propargyle, puis on porte à l'ébullition une heure. Le mélange réactionnel est traité par l'eau acidifiée. On décante la couche organique, la sèche, chasse l'éther et distille sous pression réduite. $E_{18} = 70\text{-}75^{\circ}$. $E_{16} = 68^{\circ}$ [20]. Poids : 38 g. Rdt : 65,5 p. 100.

11,6 g (0,1 mole) de ce mélange d'isomères (phényl-1 propyne-1, phényl-1 allène et phényl-1 propyne-2) sont isomérisés en phényl-1 propyne-1 par 1 g de potasse sèche dans 50 ml de tétrahydrofuranne sec à l'ébullition pendant 10 minutes. $E_{20} = 80^{\circ}$. Poids : 9 g. Rdt : 82 p. 100. Phényl-1 propyne-1 : 97,5 p. 100.

p.Tolyl-1 propyne-1

$p.CH_3.C_6H_4 - C \equiv C - CH_3$. — *a)* **A partir du** *p.*tolylacétylène. — Même mode opératoire avec 58,5 g (0,5 mole) de *p.*tolylacétylène. $E_1 = 70^{\circ}$. Poids : 32 g. Rdt : 49 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_{10}$: Calc. p. 100 : C, 92,25 ; H, 7,75. — Tr. : C, 92,06 ; H, 7,95.

b) **A partir du** *p.*bromotoluène. — Même mode opératoire avec 85,5 g (0,5 mole) de *p.*bromotoluène.

Mélange d'isomères : $E_{12} = 85\text{-}90^{\circ}$. Poids : 45,5 g. Rdt : 70 p. 100.

Isomérisation de 13 g (0,1 mole) en 1 heure : $E_{10} = 85^{\circ}$. Poids : 10,5 g. Rdt : 80 p. 100. *p.*Tolyl-1 propyne-1 : 92,6 p. 100.

p.Anisyl-1 propyne-1

$p.CH_3O.C_6H_4 - C \equiv C - CH_3$. — *a)* **A partir du** *p.*anisylacétylène. — Même mode opératoire avec 13,2 g (0,1 mole) de *p.*anisylacétylène. $E_2 = 98^{\circ}$. Poids : 6 g. Rdt : 41 p. 100. $C_{10}H_{10}O$. $E_9 = 115\text{-}117^{\circ}$ [19].

b) **A partir du** *p.*bromoanisole. — Même mode opératoire avec 93,5 g (0,5 mole) de *p.*bromoanisole.

Mélange d'isomères : $E_{15} = 110\text{-}115^{\circ}$. Poids : 38 g. Rdt : 52 p. 100.

Isomérisation de 14,6 g (0,1 mole) en 1 heure : $E_{10} = 114^{\circ}$. Poids : 11 g. *p.*Anisyl-1 propyne-1 : 93,4 p. 100. Rdt : 75 p. 100.

Chloro-1 phényl-1 propénal-3

$C_6H_5 - CCl = CH - CHO$. — *a)* **A partir du phénylacétylène.** — 13,5 g (0,1 mole) de N-méthylformanilide et 18,5 g (0,12 mole) d'oxychlorure de phosphore sont mélangés dans un ballon refroidi par un bain glace-sel (environ — 10°). On agite une demi-heure, puis on introduit lentement 10,2 g (0,1 mole) de phénylacétylène. Le mélange réactionnel s'échauffe. On agite 1 heure à froid, puis 15 heures à la température ambiante. On verse le tout dans 200 g d'eau glacée contenant 10 p. 100 d'acétate de sodium. On extrait à l'éther. La couche organique est lavée à l'eau, au bicarbonate de sodium en solution aqueuse de 10 p. 100 jusqu'à neutralité, puis de nouveau à l'eau. On sèche sur chlorure de calcium. La solution éthérée est ensuite évaporée et distillée sous pression réduite. $E_{13} = 128^{\circ}$. $E_{10} = 125\text{-}126^{\circ}$ [26] [27]. Poids : 6,5 g. Rdt : 39 p. 100.

Anal. : C_9H_7ClO : Calc. p. 100 : C, 64,88 ; H, 4,54 ; Cl, 21,78. — Tr. : C, 64,89 ; H, 4,76 ; Cl, 21,52.

b) **A partir de l'α-chlorostyrène.** — Même mode opératoire avec 13,9 g (0,1 mole). Poids : 7,5 g. Rdt : 45 p. 100.

c) **A partir de l'α-bromostyrène.** — Même mode opératoire avec 18,3 g (0,1 mole). Poids : 2 g. Rdt : 2 p. 100.

Semicarbazone : F = 234° (éthanol). F = 208° [26]. F = 216° [27].

Phénylhydrazone : F = 150° (éthanol). F = 148° [26].

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 226° (acide acétique).

Oxime : F = 78° (essence). F = 78° [26]. Rdt : 94 p. 100.

Chloro-1 *p.*bromophényl-1 propénal-3

$p.Br.C_6H_4 - CCl = CH - CHO$. — *a)* **A partir du** *p.*bromoacétylène. — Même mode opératoire avec 4,5 g (0,03 mole) de *p.*bromoacétylène. L'aldéhyde précipite à l'hydrolyse. On l'essore et le recristallise dans l'éthanol. F = 101°. Poids : 3 g. Rdt : 41 p. 100.

Anal. : C_9H_6BrClO : Calc. p. 100 : C, 44,03 ; H, 2,47 ; Br, 32,56 ; Cl, 14,44. — Tr. : C, 44,24 ; H, 2,50 ; Br, 32,23 ; Cl, 14,48.

b) **A partir du** *p.*bromo α-chlorostyrène. — Même mode opératoire avec 8,8 g (0,04 mole) de *p.*bromo-α-chlorostyrène. Poids : 2,3 g. Rdt : 24 p. 100.

Semicarbazone : F = 233° (éthanol).

Phénylhydrazone : F = 157° (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 258° (acide acétique).

Oxime : F = 120° (essence). Rdt : 92 p. 100.

Chloro-1 *p*.tolyl-1 propénal-3
***p*.$CH_3.C_6H_4 - CCl = CH - CHO$.** — *a)* **A partir du *p*.tolylacétylène.** — Même mode opératoire avec 11,6 g (0,1 mole) de *p*.tolylacétylène. $E_1 = 123°$. Poids : 8,3 g. Rdt : 46 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO$: Calc. p. 100 : C, 66,50 ; H, 5,02 ; Cl, 19,63. — Tr. : C, 66,39 ; H, 4,86 ; Cl, 19,71.

b) **A partir du *p*.tolyl α-chlorostyrène.** — Même mode opératoire avec 15,5 g (0,1 mole) de *p*.tolyl α-chlorostyrène. Poids : 12,5 g. Rdt : 68 p. 100.

Semicarbazone : F = 256° (éthanol).

Phénylhydrazone : F = 148° (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 235° (acide acétique).

Oxime : F = 110° (essence). Rdt : 90 p. 100.

Chloro-1 anisyl-1 propénal-3
***p*.$CH_3O.C_6H_4 - CCl = CH - CHO$.** — *a)* **A partir du *p*.anisylacétylène.** — Même mode opératoire avec 5,4 g (0,04 mole) de *p*.anisylacétylène. L'aldéhyde est recristallisé dans l'éthanol. F = 60°. F = 62° (7). Poids : 5,3 g. Rdt : 67 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 61,09 ; H, 4,62 ; Cl, 18,04. — Tr. : C, 61,20 ; H, 4,65 ; Cl, 18,23.

b) **A partir du *p*.anisyl α-chlorostyrène.** — Même mode opératoire avec 6,8 g (0,04 mole) de *p*.anisyl α-chlorostyrène. Poids : 4 g. Rdt : 51 p. 100.

Semicarbazone : F = 225° (éthanol).

Phénylhydrazone : F = 158° (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 210° (acide acétique).

Oxime : F = 137° (essence). Rdt : 85 p. 100.

Chloro-1 *p*.éthynylphényl-1 propénal-3
***p*.$HC \equiv C - C_6H_4 - CCl = CH - CHO$.** — Même mode opératoire avec 8,2 g (0,06 mole) de N-méthylformanilide, 11 g (0,07 mole) d'oxychlorure de phosphore et 3,8 g (0,03 mole) de *p*.diéthynylbenzène. On recristallise l'aldéhyde dans l'éthanol dilué. F = 103°. F = 102-104° (7). Poids : 1,15 g. Rdt : 20 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_7ClO$: Calc. p. 100 : C, 69,37 ; H, 3,70 ; Cl, 18,60. — Tr. : C, 69,14 ; H, 3,61 ; Cl, 18,74.

Semicarbazone : F = 260° avec décomposition (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 245° (acide acétique).

Bis(chloro-1 propénal-3)-9,10 anthracène
méso.$OCH - CH = CCl - C_{14}H_8 - CCl = CH - CHO$. — Même mode opératoire avec 5,4 g (0,04 mole) de N-méthylformanilide, 7,7 g (0,05 mole) d'oxychlorure de phosphore et 1,15 g (0,02 mole) de diéthynyl-9,10 anthracène. L'aldéhyde est recristallisé dans l'essence. F = 215°. Poids : 0,3 g. Rdt : 17,5 p. 100.

Anal. : $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$: Calc. p. 100 : C, 67,62 ; H, 3,40 ; Cl, 19,97. — Tr. : C, 67,96 ; H, 3,69 ; Cl, 19,65.

Chloro-1 méthyl-2 phényl-1 propénal-3
$C_6H_5 - CCl = C(CH_3)CHO$. — Même mode opératoire avec 11,6 g (0,1 mole) de phényl-1 propyne-1. $E_{0,5} = 94°$. Poids : 8,5 g. Rdt : 47 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO$: Calc. p. 100 : C, 66,50 ; H, 5,02 ; Cl, 19,63. — Tr. : C, 66,65 ; H, 4,98 ; Cl, 19,51.

Semicarbazone : F = 155° (éthanol dilué).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 188° (acide acétique).

Oxime : F = 120° (essence). Rdt : 87 p. 100.

Chloro-1 méthyl-2 *p*.tolyl-1 propénal-3
***p*.$CH_3.C_6H_4 - CCl = C(CH_3)CHO$.** — Même mode opératoire avec 13 g (0,1 mole) de *p*.tolyl propyne-1. $E_{0,5} = 102°$. Poids : 10,5 g. Rdt : 53,5 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{11}ClO$: Calc. p. 100 : C, 67,85 ; H, 5,70 ; Cl, 18,21. — Tr. : C, 67,69 ; H, 5,51 ; Cl, 18,15.

Semicarbazone : F = 228° (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 210° (acide acétique).

Oxime : F = 155° (essence). Rdt : 85 p. 100.

Chloro-1 méthyl-2 *p*.anisyl-1 propénal-3
***p*.$CH_3O.C_6H_4 - CCl = C(CH_3)CHO$.** — Même mode opératoire avec 5,6 g (0,4 mole) de *p*.anisyl-1 propyne-1. Le distillat se solidifie et présente des cristaux après quelques jours. $E_{0,5} = 135°$. F = 44°. Poids : 2,9 g. Rdt : 55 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{11}ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 62,70 ; H, 5,26 ; Cl, 16,82. — Tr. : C, 62,84 ; H, 5,28 ; Cl, 17,19.

Semicarbazone : F = 250° (instantané) (éthanol).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 184° (acide acétique).

Oxime : F = 126° (essence). Rdt : 80 p. 100.

Chlorométhyl-2 phényl-1 propénal-3
$C_6H_5 - CH = C(CH_2Cl)CHO$. — Même mode opératoire avec 11,6 g (0,1 mole) de phénylallène. $E_1 = 124$-125°. Poids : 5,5 g. Rdt : 35 p. 100.

Une partie du distillat cristallise. On sépare le solide et on le recristallise dans de l'éthanol dilué. F = 67°. Poids : 3,1 g. Rdt : 17 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO$: Calc. p. 100 : C, 66,50 ; H, 5,02 ; Cl, 19,63. — Tr. : C, 66,34 ; H, 4,97 ; Cl, 19,60.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F = 230°.

Acide chloro-1 phényl-1 propénoïque $C_6H_5 - CCl = CH - COOH$. — Dans un récipient de 150 ml, on introduit successivement 1,7 g (0,01 mole) de chloro-1 phényl-1 propénal-3 dilué dans 20 ml d'éthanol, 6,8 g (0,04 mole) de nitrate d'argent en solution dans 15 ml d'eau, puis, tout en agitant, 2 g (0,05 mole) de soude étendue de 25 ml d'eau. Un précipité noir se forme instantanément. Le mélange réactionnel s'échauffe. On continue à agiter une demi-heure, puis on abandonne une nuit. Un beau miroir d'argent se forme sur les parois du récipient. On filtre et acidifie le filtrat avec de l'acide chlorhydrique. On laisse reposer ; l'acide précipite lentement en fines aiguilles. On l'essore et le recristallise dans l'eau. F = 143°. F = 143° [10] [30] [31] [32]. Poids : 1 g. Rdt : 56 p. 100.

Anal. : $C_9H_7ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 59,20 ; H, 3,87 ; Cl, 19,42. — Tr. : C, 59,23 ; H, 3,64 ; Cl, 19,68.

Acide chloro-1 *p*.bromophényl-1 propénoïque $p.Br.C_6H_4 - CCl = CH - COOH$. — Même mode opératoire avec 0,5 g (0,002 mole) de chloro-1 *p*.bromophényl-1 propénal-3, 1,4 g (0,008 mole) de nitrate d'argent et 0,4 g (0,01 mole) de soude. F = 173° (eau). Poids : 0,35 g. Rdt : 68 p. 100.

Anal. : $C_9H_6BrClO_2$: Calc. p. 100 : C, 41,34 ; H, 2,32 ; Br, 29,31 ; Cl, 13,56. — Tr. : C, 41,54 ; H, 2,42 ; Br, 29,60 ; Cl, 13,71.

Acide chloro-1 *p*.tolyl-1 propénoïque $p.CH_3.C_6H_4 - CCl = CH - COOH$. — Même mode opératoire avec 0,9 g (0,005 mole) de chloro-1 *p*.tolyl-1 propénal-3 3,4 g (0,02 mole) de nitrate d'argent et 1 g (0,025 mole) de soude. F = 168° (eau). Poids : 0,6 g. Rdt : 61 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 61,09 ; H, 4,62 ; Cl, 18,04. — Tr. : C, 61,21 ; H, 4,56 ; Cl, 18,39.

Acide chloro-1 *p*.anisyl-1 propénoïque $p.CH_3O.C_6H_4 - CCl = CH - COOH$. — Même mode opératoire avec 0,4 g (0,002 mole) de chloro-1 *p*.anisyl-1 propénal-3. F = 166° (eau). Poids : 0,2 g. Rdt : 47 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO_3$: Calc. p. 100 : C, 56,49 ; H, 4,27 ; Cl, 16,68. — Tr. : C, 56,74 ; H, 4,38 ; Cl, 16,91.

Acide chloro-1 méthyl-2 phényl-1 propénoïque $C_6H_5 - CCl = C(CH_3)COOH$. — Même mode opératoire avec 1,8 g (0,01 mole) de chloro-1 méthyl-2 phényl-1 propénal. F = 116° (eau). F = 116° [33]. Poids : 0,95 g. Rdt : 58 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 61,09 ; H, 4,62 ; Cl, 18,04. — Tr. : C, 61,02 ; H, 4,73 ; Cl, 18,01.

Acide chloro-1 méthyl-2 *p*.tolyl-1 propénoïque $p.CH_3.C_6H_4 - CCl = C(CH_3)COOH$. — Même mode opératoire avec 2 g (0,01 mole) de chloro-1 méthyl-2 *p*.tolyl-1 propénal. F = 107°. Poids : 0,9 g. Rdt : 43 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{11}ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 62,70 ; H, 5,26 ; Cl, 16,82. — Tr. : C, 62,76 ; H, 5,44 ; Cl, 16,63.

Acide phényl-1 butyne-2 oïque $C_6H_5 - CH_2 - C \equiv C - COOH$. — A une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium préparée à partir de 22 g (0,2 mole) de bromure d'éthyle, on ajoute 46,4 g d'un mélange d'isomères contenant 50 p. 100 de phényl-1 propyne-2 (soit 23,2 g : 0,2 mole) dilué dans 50 ml d'éther anhydre. On porte au reflux une heure et on fait évaporer une grande partie de l'éther. On verse le magnésien dans une bombe de 250 ml préalablement refroidie. On remplit la bombe de carboglace, la ferme hermétiquement et l'agite une nuit. Le mélange réactionnel est ensuite traité par 200 ml d'eau contenant 10 p. 100 d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther. De la couche organique, on sépare l'acide sous forme de sel en agitant avec 200 ml d'ammoniaque N. On détruit le sel en traitant la solution ammoniacale par de l'acide chlorhydrique. On extrait l'acide régénéré de nouveau à l'éther qu'on sèche sur chlorure de calcium et qu'on évapore. Le résidu, recristallisé dans l'éther de pétrole donne une poudre incolore. F = 48°. Masse visqueuse [34]. Poids : 11 g. Rdt : 34,5 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_8O_2$: Calc. p. 100 : C, 74,97 ; H, 5,03. — Tr. : C, 74,80 ; H, 5,30.

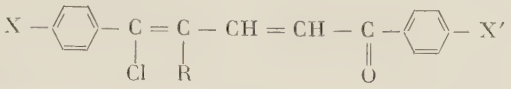
Acide *p*.tolyl-1 butyne-2 oïque $p.CH_3.C_6H_4 - CH_2 - C \equiv C - COOH$. — Même mode opératoire avec 48 g d'un mélange d'isomères contenant 27 p. 100 de *p*.tolyl-1 propyne-2 (soit 13 g : 0,1 mole) et 11 g (0,1 mole) de bromure d'éthyle. F = 72° (éther de pétrole). Poids : 6 g. Rdt : 35 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{10}O_2$: Calc. p. 100 : C, 75,84 ; H, 5,78. — Tr. : C, 75,83 ; H, 5,77.

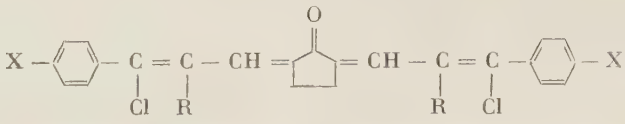
Acide *p*.anisyl-1 butyne-2 oïque $p.CH_3O.C_6H_4 - CH_2 - C \equiv C - COOH$. — Même mode opératoire avec 29,2 g d'un mélange d'isomères contenant 50 p. 100 de *p*.anisyl propyne-2 (soit 14,6 g : 0,1 mole). F = 86° (éther de pétrole). Poids : 7,2 g. Rdt : 38 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{10}O_3$: Calc. p. 100 : C, 69,46 ; H, 5,30. — Tr. : C, 69,32 ; H, 5,23.

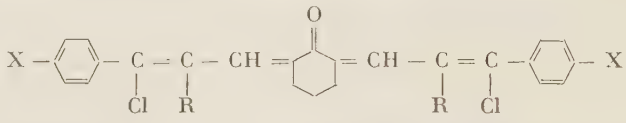
Acide chloro-2 phényl-1 butène-2 oïque $C_6H_5.CH_2 - CCl = CH - COOH$. — 1 g d'acide phényl-1 butyne-2 oïque est dissous dans 25 ml d'acide acétique dans un récipient qu'on maintient vers 90-100° pendant 5 heures et dans lequel on fait passer un courant



X	R	X′	Nom	Formule brute	Calculé p. 100	Trouvé p. 100
H	H	H	Chloro-1 diphényl-1,5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{17}H_{13}ClO$	C, 75,97 H, 4,88 Cl, 13,12	C, 75,82 H, 5,04 Cl, 13,39
H	H	Br	Chloro-1 phényl-1 *p*.bromophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{17}H_{12}BrClO$	C, 58,72 H, 3,48 Br, 22,98 Cl, 10,20	C, 58,76 H, 3,63 Br, 23,00 Cl, 10,10
H	H	Cl	Chloro-1 phényl-1 *p*.chlorophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{17}H_{12}Cl_2O$	C, 67,34 H, 3,99 Cl, 23,30	C, 67,21 H, 3,87 Cl, 23,08
H	H	CH_3O	Chloro-1 phényl-1 *p*.anisyl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{18}H_{15}ClO_2$	C, 72,35 H, 5,06 Cl, 11,87	C, 72,43 H, 5,06 Cl, 11,90
CH_3	H	H	Chloro-1 *p*.tolyl-1 phényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{18}H_{15}ClO$	C, 76,44 H, 5,34 Cl, 12,54	C, 76,52 H, 5,47 Cl, 12,61
CH_3	H	Br	Chloro-1 *p*.tolyl-1 *p*.bromophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{18}H_{14}BrClO$	C, 59,77 H, 3,90 Br, 22,10 Cl, 9,80	C, 60,00 H, 3,78 Br, 22,43 Cl, 9,72
CH_3	H	Cl	Chloro-1 *p*.tolyl-1 *p*.chlorophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{18}H_{14}Cl_2O$	C, 68,13 H, 4,45 Cl, 22,35	C, 68,21 H, 4,39 Cl, 22,32
CH_3	H	CH_3	Chloro-1 di(*p*.tolyl)-1,5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{19}H_{17}ClO$	C, 76,88 H, 5,77 Cl, 11,95	C, 76,73 H, 5,62 Cl, 11,85
H	CH_3	H	Chloro-1 diphényl-1,5 méthyl-2 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{18}H_{15}ClO$	C, 76,54 H, 5,34 Cl, 12,54	C, 76,41 H, 5,27 Cl, 12,23
H	CH_3	CH_3	Chloro-1 phényl-1 méthyl-2 *p*.tolyl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{19}H_{17}ClO$	C, 76,88 H, 5,77 Cl, 11,95	C, 76,61 H, 5,73 Cl, 11,83
H	CH_3	CH_3O	Chloro-1 phényl-1 méthyl-2 *p*.anisyl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{19}H_{17}ClO_2$	C, 72,95 H, 5,47 Cl, 11,34	C, 72,82 H, 5,55 Cl, 11,23
CH_3	CH_3	Br	Chloro-1 *p*.tolyl-1 méthyl-2 *p*.bromophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{19}H_{16}BrClO$	C, 60,74 H, 4,29 Br, 21,27 Cl, 9,44	C, 60,42 H, 4,17 Br, 21,48 Cl, 9,42
CH_3	CH_3	Cl	Chloro-1 *p*.tolyl-1 méthyl-2 *p*.chlorophényl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{19}H_{16}Cl_2O$	C, 68,87 H, 4,87 Cl, 21,40	C, 68,70 H, 4,80 Cl, 21,74
CH_3	CH_3	CH_3	Chloro-1 di(*p*.tolyl)-1,5 méthyl-2 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{20}H_{19}ClO$	C, 77,28 H, 6,16 Cl, 11,41	C, 76,96 H, 6,03 Cl, 11,45
CH_3	CH_3	CH_3O	Chloro-1 *p*.tolyl-1 méthyl-2 *p*.anisyl-5 pentadiène-1,3 one-5.	$C_{20}H_{19}ClO_2$	C, 73,40 H, 5,86 Cl, 10,83	C, 73,45 H, 5,88 Cl, 10,79



X	R	Nom	Formule brute	Calculé p. 100	Trouvé p. 100
H	H	Bis(chloro-1 phényl-1 propène-1 ylidène)-2,5 cyclopentanone.	$C_{23}H_{18}Cl_2O$	C, 72,44 H, 4,76 Cl, 18,60	C, 72,56 H, 4,76 Cl, 18,60
CH_3	H	Bis(chloro-1 *p*.tolyl-1 propène-1 ylidène)-2,5 cyclopentanone.	$C_{25}H_{22}Cl_2O$	C, 73,34 H, 5,42 Cl, 17,32	C, 73,04 H, 5,33 Cl, 17,57
CH_3O	H	Bis(chloro-1 *p*.anisyl-1 propène-1 ylidène)-2,5 cyclopentanone.	$C_{25}H_{22}Cl_2O_3$	C, 68,02 H, 5,03 Cl, 16,06	C, 67,85 H, 5,12 Cl, 15,97
H	CH_3	Bis(chloro-1 méthyl-2 phényl-1 propène-1 ylidène)-2,5 cyclopentanone.	$C_{25}H_{22}Cl_2O$	C, 73,34 H, 5,42 Cl, 17,32	C, 73,12 H, 5,38 Cl, 17,01
CH_3	CH_3	Bis(chloro-1 méthyl-2 *p*.tolyl-1 propène-1 ylidène)-2,5 cyclopentanone.	$C_{27}H_{26}Cl_2O$	C, 74,13 H, 5,99 Cl, 16,21	C, 74,04 H, 6,05 Cl, 16,45



X	R	Nom	Formule brute	Calculé p. 100	Trouvé p. 100
H	H	Bis(chloro-1 phényl-1 propène-1 ylidène)-2,6 cyclohexanone.	$C_{24}H_{20}Cl_2O$	C, 72,92 H, 5,10 Cl, 17,94	C, 73,09 H, 5,24 Cl, 17,99
CH_3	H	Bis(chloro-1 *p*.tolyl-1 propène-1 ylidène)-2,6 cyclohexanone.	$C_{26}H_{24}Cl_2O$	C, 73,75 H, 5,72 Cl, 16,75	C, 74,02 H, 5,59 Cl, 16,70
CH_3O	H	Bis(chloro-1 *p*.anisyl-1 propène-1 ylidène)-2,6 cyclohexanone.	$C_{26}H_{24}Cl_2O_3$	C, 68,57 H, 5,32 Cl, 15,57	C, 68,67 H, 5,28 Cl, 15,61
H	CH_3	Bis(chloro-1 méthyl-2 phényl-1 propène-1 ylidène)-2,6 cyclohexanone.	$C_{26}H_{24}Cl_2O$	C, 73,75 H, 5,72 Cl, 16,75	C, 73,45 H, 5,70 Cl, 16,55
CH_3	CH_3	Bis(chloro-1 méthyl-2 *p*.tolyl-1 propène-1 ylidène)-2,6 cyclohexanone.	$C_{28}H_{28}Cl_2O$	C, 74,54 H, 6,25 Cl, 15,71	C, 74,50 H, 6,44 Cl, 15,78

d'acide chlorhydrique gazeux sec. Le contenu est versé ensuite dans l'eau glacée. On essore l'acide qui précipite et le recristallise dans l'eau. F = 90°. Poids : 1 g. Rdt : 41 p. 100.

Anal. : $C_{10}H_9ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 61,09 ; H, 4,62 ; Cl, 18,04. — Tr. : C, 61,25 ; H, 4,79 ; Cl, 18,14.

Acide chloro-2 *p*.tolyl-1 butène-2 oïque $p.CH_3.C_6H_4 - CH_2 - CCl = CH - COOH$. — Même mode opératoire avec 1 g d'acide *p*.tolyl-1 butyne-2 oïque. Durée : 10 heures. F = 94° (éther de pétrole). Poids : 1 g. Rdt : 47,5 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{11}ClO_2$: Calc. p. 100 : C, 62,70 ; H, 5,26 ; Cl, 16,82. — Tr. : C, 62,66 ; H, 5,17 ; Cl, 16,74.

Acide chloro-2 *p*.anisyl-1 butène-2 oïque $p.CH_3O.C_6H_4 - CH_2 - CCl = CH - COOH$. — Même mode opératoire avec 1 g d'acide *p*.anisyl-1

butyne-2 oïque. Durée : 10 heures. F = 80° (eau ou éther de pétrole). Poids : 0,9 g. Rdt : 39 p. 100.

Anal. : $C_{11}H_{11}ClO_3$: Calc. p. 100 : C, 58,17 ; H, 4,89 ; Cl, 15,92. — Tr. : C, 58,28 ; H, 4,89 ; Cl, 15,64.

Chalcones. — **Mode opératoire général.** — 0,001 mole d'aldéhyde (dans le cas de la condensation avec une cétone aliphatique), ou 0,002 mole (pour une cétone cyclique) et 0,001 mole de cétone sont dissous séparément dans 5 ml d'éthanol. On réunit les réactifs et on porte le mélange vers 50°. On ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse de soude à 5 p. 100 fraîchement préparée et on maintient le mélange réactionnel à cette température pendant une dizaine de minutes. Généralement la chalcone précipite. On l'essore et la recristallise soit dans l'éthanol, soit dans l'éthanol dilué, soit dans l'éthanol additionné de benzène selon sa solubilité.

II

HYDRATATION DES DIACÉTYLÉNIQUES

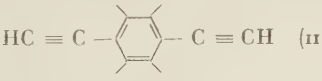
A. — Généralités

L'hydratation de la triple liaison est la réaction qui a suscité beaucoup, sinon le plus, de travaux sur les acétyléniques. La fixation d'eau sur les monoacétyléniques a été en effet très étudiée. Par contre, l'hydratation des diacétyléniques, notamment des diacétyléniques bisubstitués, n'est représentée dans la littérature que par un nombre restreint de travaux. Les carbures-tels que l'hexadiyne-2,4 et le diphénylbutadiyne ont été hydratés par G. Griner (1), M. Mkryan (2) (3) et F. Bohlman (4) ; un alcool, le diméthyl-2,7 octadiyne-3,5 diol-2,7, a été étudié par L. Audier (5) (6).

Dans ce travail, nous avons examiné successivement l'hydratation de trois groupes de diynes :

1° les ω-diynes du type $HC\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv CH$ (I) avec $n = 4$ ou 5 ;

2° les ω-diynes conjugués par l'intermédiaire d'un noyau aromatique (benzénique, anthracénique) :



(II)

3° et enfin les diynes conjugués bisubstitués du type :

(III) avec R=H, Br, CH_3O, NO_2.

L'hydratation du premier terme de ce groupe, le diphénylbutadiyne, a été réalisée (3) ; nous l'avons reprise dans une étude systématique.

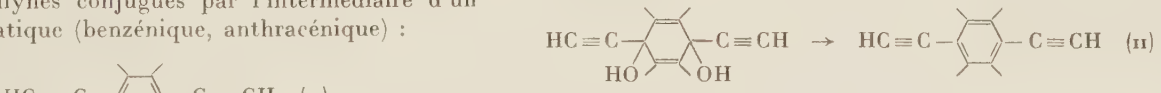
Ce travail nécessite la préparation des arylphénylbutadiynes dont la plupart des termes sont inconnus. Nous avons complété notre étude par l'examen des spectres infra-rouge et ultra-violet des diynes et des dicétones obtenus.

B. — Préparation des diacétyléniques (I, II, III)

Les ω-diynes (I) sont obtenus facilement par réaction d'un dibromoalcane sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide (7) (8) (9) :

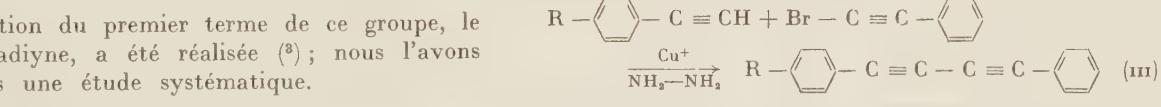
$$Br-(CH_2)_n-Br \xrightarrow[NH_3]{Na-C\equiv C-H} HC\equiv C-(CH_2)_n-C\equiv CH. \quad (I)$$

Les diéthynylarènes (II) proviennent de la réduction des diquinols correspondants par du chlorure stanneux en milieu acide (10) :



(II)

Nous avons préparé les arylphénylbutadiynes (III) par double décomposition entre un arylacétylène et l'ω-bromophénylacétylène suivant la méthode de W. Chodkiewicz (11) :



(III)

(1) G. Griner, *Ann. Chim. Phys.*, 1892 [6], **26**, 305.
(2) M. Mkryan et N. A. Papazyan, *Dokl. Akad. Nauk. Armyan, SSR*, 1955, **21**, n° 3, 107.
(3) M. Mkryan et N. A. Papazyan, *Dokl. Akad. Nauk. Armyan, SSR*, 1953, **16**, n° 4, 103 ; *Referat. Zh. Khim.*, 1954, n° 21575.
(4) F. Bohlman et H. G. Viehe, *Ber.*, 1955, **88**, 1017.
(5) G. Dupont, R. Dulou et L. Audier, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1078.
(6) L. Audier, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 105.
(7) Lespiau et Journaud, *C. R. Acad. Sci.*, 1929, **188**, 1410.
(8) H. Bader, L. C. Cross, H. Heilbron et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1949, 619.
(9) A. L. Herne et K. W. Greenke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 485.
(10) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2061.
(11) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 1957 [13], **2**, 861.

La réaction se fait d'après le mode opératoire habituel. Nous avons utilisé le diméthylformamide comme solvant à cause de la faible solubilité des dérivés cuivreux des arylacétylènes dans les solvants habituels. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

R	III, Rdt p. 100	F°	IR, $-C\equiv C-$, cm^{-1}
H	87	87 A	2 180
Br	86	148	2 180
CH_3O	97	88	2 150 et 2 220
NO_2	89	210 B	2 220

A) F = 87° ([2]) ; B) F = 210° ([11])

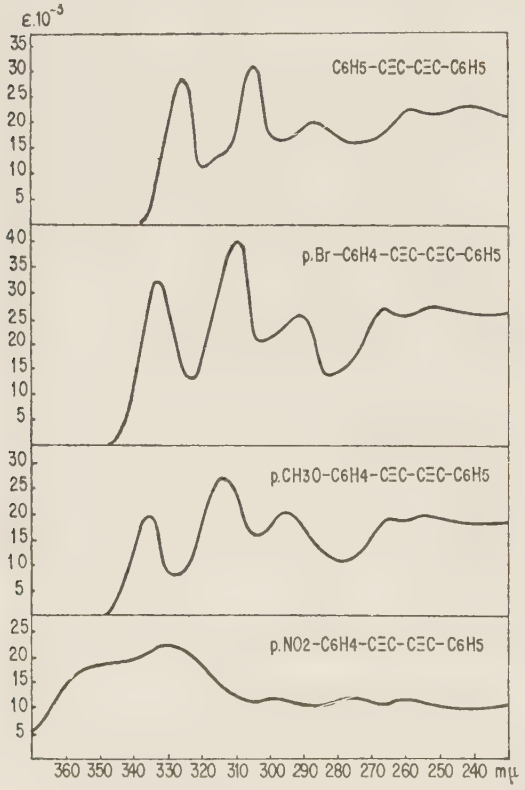
Étude des spectres. — Les ω-diynes (I) et (II) présentent tous en spectrographie infra-rouge des bandes d'absorption très nettes $-C\equiv C-$ à 2 200 cm^{-1} et $-C\equiv CH$ à 3 300 cm^{-1}. Les bandes d'absorption $-C\equiv C-$ des diynes bisubstitués (III) y sont moins intenses ; elles figurent dans le tableau ci-contre.

En ultra-violet, cinq bandes très nettes sont enregistrées pour ces diynes (III). Par rapport au diphénylbutadiyne, toute substitution en para apporte un effet bathochrome de même ordre de grandeur sur toutes les bandes. Cet effet va croissant dans l'ordre suivant : R = H, Br, CH_3N, NO_2.

Le tableau suivant présente les longueurs d'onde du maximum d'absorption et les coefficients d'absorption moléculaire. Le solvant utilisé est l'alcool.

III, R	λ max mμ et (ε.10^{-3} mol.g/l)									
H	326	(28,5)	305	(31,0)	287	(20,2)	259	(26,4)	247	(27,9)
Br	331	(36,0)	310	(40,0)	292	(27,6)	265	(27,8)	255	(28,0)
CH_3O	335	(19,9)	315	(27,4)	296	(21,4)	265	(19,1)	259	(20,0)
NO_2	356	(17,6)	333	(23,0)	298	(13,2)	279	(13,2)	264	(13,2)

A) λ max : 326, 304, 287 ([12]) ; λ max : 327, 306, 288 ([13])



Spectres ultra-violets des arylphénylbutadiynes.

C. — Hydratation des diynes

Les diynes ne s'hydratent pas tous à la même vitesse. Si les ω-diynes (I) et (II) sont hydratés facilement, les diynes conjugués bisubstitués (III) exigent une plus longue durée de chauffage. Nous les présentons donc en deux groupes :

C_1. Hydratation des ω-diynes (I) et (II). — Nous avons constaté que les diacétyléniques vrais, quel que soit le groupement considéré qui sépare les deux fonctions acétyléniques, s'hydratent rapidement. Nous avons adopté le même mode opératoire pour les ω-diynes (I) où les fonctions acétyléniques sont séparées par une chaîne aliphatique et pour les ω-diynes (II) où les fonctions acétyléniques sont conjuguées à travers le noyau.

Comme réactif hydratant, nous avons utilisé le sulfate mercurique (1 g d'oxyde jaune de mercure dissous dans 10 ml d'acide sulfurique à 10 p. 100). Pour 1 g d'ω-diyne dissous dans 15 ml de méthanol ou d'acide acétique à chaud, nous avons utilisé 1 ml de cette solution de catalyseur. Le mélange est chauffé à l'ébullition du solvant pendant un quart d'heure, puis neutralisé par l'eau carbonatée. On extrait les dicétones (IV) à l'éther et on recristallise le produit brut dans l'éthanol ou l'essence.

([12]) H. H. SCHLUBACH et W. FRANZEN, *Ann. Chem.*, 1951, **573**, 110.

([13]) J. B. ARMITAGE, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1954, 147.

Pour le *p*.diéthynylbenzène, nous avons utilisé aussi d'autres solutions de catalyseurs préparées à partir d'oxyde jaune de mercure, d'acide trichloracétique, et de trifluorure de bore ([14]) dans l'éther. Nous avons travaillé soit en milieu acétique, soit dans du méthanol sans avoir obtenu d'amélioration du rendement. Les résultats de l'hydratation des ω-diynes sont exposés dans le tableau ci-dessous :

I, II $HC\equiv C-X-C\equiv CH \rightarrow H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-X-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$. IV

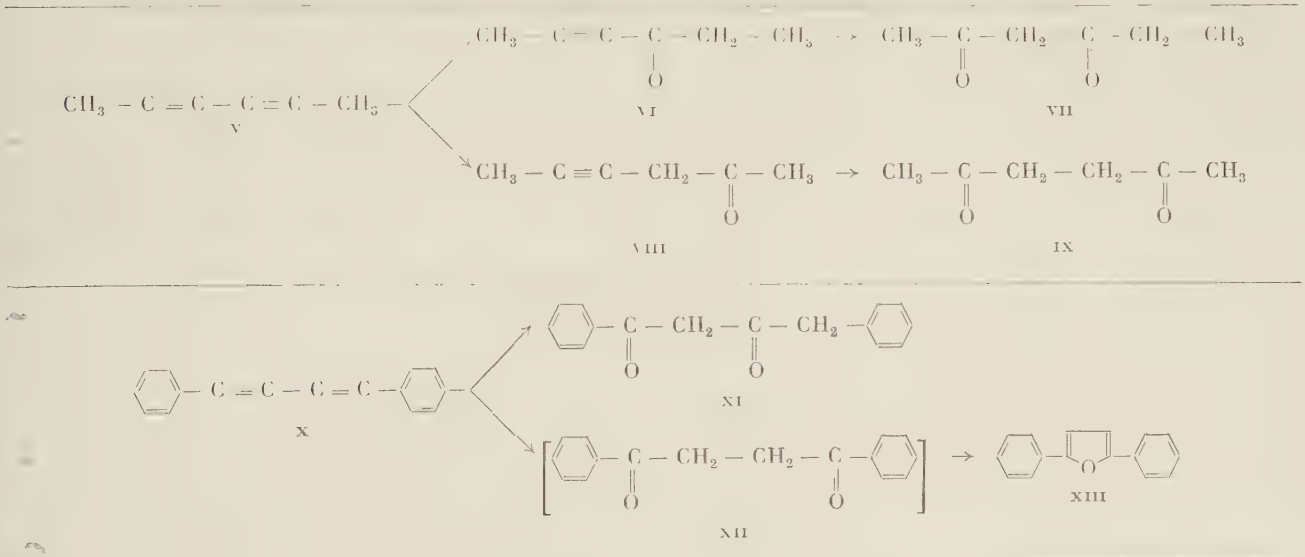
X	IV, Rdt p. 100	F°	λ max. mμ et (ε.10⁻³ mol.g/l)		
$-(CH_2)_4-$	87	44 A	277 (*0,04*)		
$-(CH_2)_5-$	91	48 B	277 (*0,04*)		
p.C_6H_4	85	114 C	297 (*1,8*)	266 (*18,2*)	256 (*23,1*)
méso.$C_{14}H_8$	55	240	388 (*6,3*)	368 (*6,5*)	350 (*4,3*)
			335 (*2,2*)	317 (*1,2*)	254 (*91,5*)
			247 (*56,0*)		

A) F = 44° ([15]) ([16]) ; B) F = 46° ([15]); F = 48-49° ([17]) ;
C) F = 108-110° ([18]) ; F = 114° ([19])

Toutes les dicétones précédentes (IV) sont connues, à l'exception du diacétyl-9,10 anthracène. L'hydratation du mésodiéthynylanthracène constitue d'ailleurs un moyen sûr de fixer les groupes acétyles aux sommets 9 et 10 de l'anthracène. Nous avons vérifié la structure de ces dicétones (IV) non seulement par l'identité des points de fusion avec ceux de la littérature, mais encore par la disparition des bandes d'absorption infra-rouge $-C\equiv C-$ à 2 200 cm^{-1} et $-C\equiv CH$ à 3 300 cm^{-1} et par l'apparition de la bande $-CO-$ à 1 700 cm^{-1} dans l'infra-rouge ; les bandes $-CO-$ dans l'ultra-violet sont présentées dans le tableau précédent.

C_2. **Hydratation des diynes conjugués bisubstitués** (III). — Pour les diynes conjugués, la proximité de deux triples liaisons présente la faculté de donner deux dicétones différentes : une β-dicétone et une γ-dicétone. F. Bohlman ([4]) a repris l'hydratation faite par G. Griner ([1]) et M. Mkryan ([3]) sur l'hexadiyne-2,4 (V) et a précisé que le produit obtenu se compose de 81,5 p. 100 d'hexanedione-2,4 (VII) et de 18,5 p. 100 d'hexanedione-2,5 (IX). Il a émis l'hypothèse que la β-dicétone (VII) serait engendrée par la cétone α-acétylénique (VI), tandis que la γ-dicétone (IX) proviendrait de l'autre cétone β-acétylénique (VIII).

Dans le cas du diphénylbutadiyne (X), l'hydratation est suivie d'une réaction secondaire : le γ-dicétone (XII) se cyclise en diphényl-2,5 furanne (XIII) que M. Mkryan ([3]) a obtenu à côté de la diphényl-1,4 butanedione-1,3 (XI).



([14]) G. F. Hennion, D. B. Killian, T. H. Vaughin et J. A. Newland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1130.

([15]) E. E. Blaise et A. Koehler, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, [4], **5**, 684.

([16]) T. R. Marschall et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1890, **57**, 241.

([17]) F. S. Kipping et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1889, **55**, 335.

([18]) W. Ried, H. J. Schmidt, A. Urschell et K. Wesselborg, *Ber.*, 1958, **91**, 2472.

([19]) H. Ingle, *Ber.*, 1894, **27**, 2526.

Thèse M. VO-QUANG YEN, 1962 (*c.*).

Nous avons repris l'étude de cette question en examinant tout d'abord l'évolution de l'hydratation du diphénylbutadiyne (x) en fonction du temps. Ensuite, nous avons appliqué le mode opératoire ainsi déterminé pour avoir le meilleur rendement aux autres arylphénylbutadiynes (III). Nous avons pu mettre en évidence l'influence du radical R en para au noyau aryl dans ce genre de réaction.

Hydratation du diphénylbutadiyne (x). — M. Mkryan [3] a réalisé cette hydratation au moyen d'acétate de mercure dans du méthanol. Le rendement, après 20 heures de chauffage vers 60-65° est 28,9 p. 100 de β-dicétone (XI) et 55,8 p. 100 de diphénylfuranne (XIII) brut. Nous avons refait la réaction avec du sulfate de mercure (0,05 g pour 0,5 g de diyne) en présence d'acide sulfurique à 50 p. 100 (0,1 g) et de méthanol (15 ml). Nous avons suivi la variation des proportions de β-dicétone (XI), de diphénylfuranne (XIII) et de diyne (x) non transformé en fonction du temps. Ce diyne (x) précipite du mélange réactionnel après refroidissement. La β-dicétone (XI) est séparée par précipitation de son complexe cuivrique. Elle est régénérée par l'action de l'acide sulfurique dilué. Enfin, le diphénylfuranne (XIII) est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine.

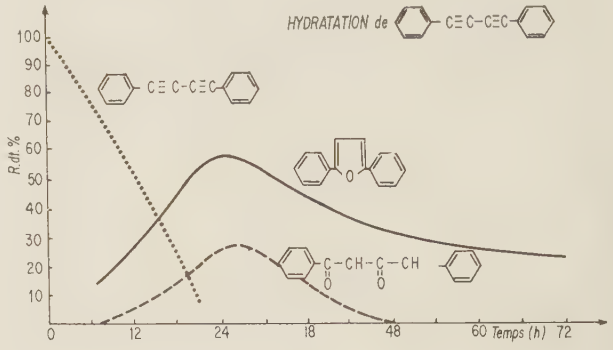
Nous avons constaté que :

1° le diphénylbutadiyne (x) disparaît complètement au bout de 24 heures ;

2° le rendement en β-dicétone (XI) comme en diphénylfuranne (XIII) est maximum pour le même temps (environ 24 heures) ;

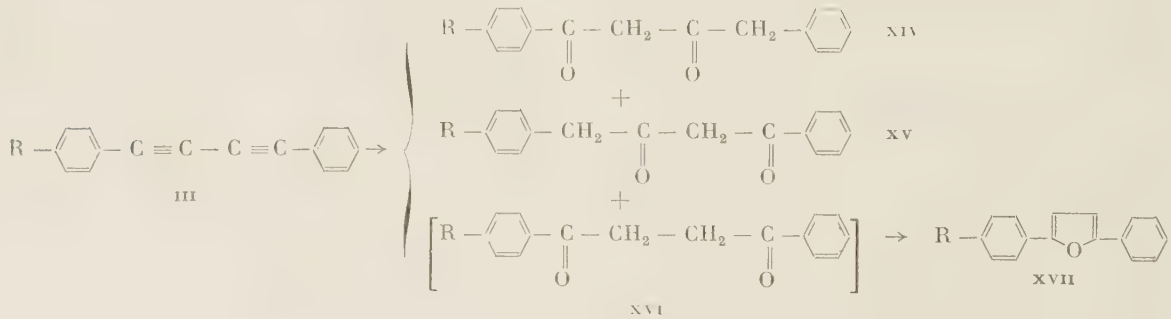
3° le rendement de diphénylfuranne (XIII) et de β-dicétone (XI) décroît ensuite ; cette dernière disparaît totalement après 48 heures ; un dépôt de produits de décomposition est alors remarqué en haut de la colonne de chromatographie.

Les courbes représentées dans la figure suivante traduisent ces observations.



Nous n'avons pas pu mettre en évidence les monocétones α-acétylénique et β-acétylénique ; il est logique de penser qu'elles s'hydratent plus facilement que le diyne de départ.

Hydratation des arylphénylbutadiynes (III). — La présence des substituants en para dans l'un des noyaux de l'arylphénylbutadiyne (III) a pour conséquence la formation possible de deux β-dicétones isomères : l'aryl-1 phényl-4 butanedione-1,3 (XIV) et l'aryl-1 phényl-4 butanedione-2,4 (XV) à côté de l'aryl-2 phényl-5 furanne (XVII) engendrée par la cyclisation de l'aryl-1 phényl-4 butanedione-1,4 (XVI).



Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Effet donneur croissant	R	β-dicétones			λ max. mμ (ε.10⁻³ mol.g/l)		Furanne XVI	
		Isomère	Rdt p. 100	F°			Rdt p. 100	F°
↑	CH_3O	—	A	—	—		78	126
	Br	XV	9	72	316 (*15,6*)	250 (*6,2*)	74	127 C
	H	—	26	54 B	316 (*17,4*)	249 (*6,1*)	64	91 D
↓	NO_2	XV	40	90	316 (*17,0*)	258 (*10,5*)	42	132

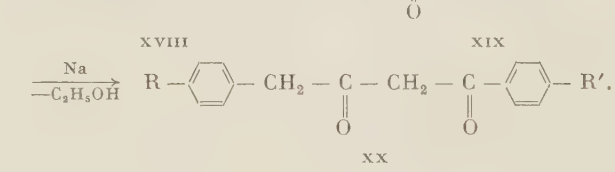
A) Rdt très faible, impossible à déterminer ; B) F = 54° [3] ; C) F = 127° [20] ; D) F = 87-88° [3] ; F = 91° [21]

Nous avons remarqué que le groupe donneur en para dans le noyau favorise la formation des furannes (XVII) aux dépens des β-dicétones (XIV) ou (XV). Prenons les deux cas extrêmes : quand ce groupe est CH_3O —, nous n'avons obtenu pratiquement que du furanne ; par contre, quand le substituant est NO_2 —, les quantités de β-dicétones et de furanne sont du même ordre.

Nous n'avons pas manqué d'examiner la nature du mélange éventuel des β-dicétones formées. Comme nous l'avons vu dans le tableau précédent, deux cas seulement sont à considérer : ceux où les substituants sont Br — et NO_2 —.

Nous avons d'abord utilisé les spectres ultra-violets. Comme le montre le tableau suivant, l'effet bathochrome n'est enregistré dans les spectres des β-dicétones que si le groupement carbonyle est à côté du noyau portant le substituant en para. De plus, nous avons comparé le spectre de la β-dicétone nitrée avec celui du *p*.nitroacétophénone (λ max : 263 mμ, ε = 17 400 mol.g/litre). De ces comparaisons, il résulte que la β-dicétone nitrée est le composé (XV). D'autre part, la β-dicétone bromée, après deux recristallisations, fond à 72° et possède un spectre correspondant aussi au composé (XV). Nous n'avons pas manqué de prendre le point de fusion de mélange entre la β-dicétone bromée provenant de l'hydratation et celle obtenue par synthèse pour confirmer l'hypothèse précédente.

Pour l'étude des spectres ultra-violets, nécessaire aux déterminations précédentes, nous avons préparé différentes β-dicétones (XX) par la réaction de Claisen [22] entre un arylacétate d'éthyle (XVIII) et un arylméthylcétone (XIX) :



XVIII XIX

XX

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant. Nous n'avons pas obtenu de produits définis pour les dicétones nitrées.

R	R′	XX, Rdt p. 100	F°	λ max. mμ (ε.10⁻³ mol.g/l)	
H	H	51	54 A	316 (*17,4*)	249 (*6,1*)
H	Br	37,5	78 B	320 (*20,5*)	260 (*8,1*)
Br	H	37	72	316 (*18,6*)	249 (*6,9*)
H	CH_3O	31	78 C	326 (*22,5*)	228 (*7,7*)
CH_3O	H	33	55	316 (*18,4*)	249 (*6,6*)

A) F = 54-56° [22] ; B) F = 80-81° [23] ; C) F = 75-76° [24]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Diphénylbutadiyne

$C_6H_5 - C \equiv C - C \equiv C - C_6H_5$. — On introduit dans un récipient 10,2 g (0,1 mole) de phénylacétylène dilué dans 30 ml de diméthylformamide, 40 ml d'éthylamine en solution aqueuse à 30 p. 100, 30 mg de chlorure cuivreux et quelques cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine. On agite pour bien homogénéiser, puis on fait tomber goutte à goutte 18,1 g (0,1 mole) de ω-bromophénylacétylène dilué dans 30 ml de diméthylformamide. On observe un effet thermique qui se prolonge pendant tout le temps de l'introduction du dérivé bromé. On maintient le cuivre à l'état cuivreux par addition de chlorhydrate d'hydroxylamine. On agite encore un quart d'heure, puis on ajoute 1 g de cyanure de potassium pour détruire l'excès de composés cuivreux. On essore le produit brut qu'on recris-

[20] E. P. KOEHLER et H. E. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 1651.

[21] S. KAPF et C. PAAL, *Ber.*, 1888, **21**, 1490.

[22] C. BÜLOW et H. GROTOWSKY, *Ber.*, 1901, **34**, 1483.

[23] E. P. KOEHLER et H. E. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 1665.

[24] TOMOKICHI TASAKI, *Acta Phytochimie*, 1927, **3**, 259.

tallise dans l'éther de pétrole. F = 87°. Poids : 17,8 g. Rdt : 87 p. 100. $C_{16}H_{10}$. F = 87° (2).

Phényl *p*.bromophénylbutadiyne
***p*.Br.C_6H_4 — C ≡ C — C ≡ C — C_6H_5.** — Même mode opératoire avec 0,9 g (0,2 mole) de *p*.bromophénylacétylène et 0,9 g (0,2 mole) de ω-bromophénylacétylène.

Solvant de recristallisation : éther de pétrole. F = 148°. Poids : 1,2 g. Rdt : 86 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{19}Br$: Calc. p. 100 : C, 68,35 ; H, 3,23 ; Br, 28,43. — Tr. : C, 68,54 ; H, 3,17 ; Br, 28,52.

Phényl *p*.anisylbutadiyne
***p*.CH_3O.C_6H_4 — C ≡ C — C ≡ C — C_6H_5.** — Même mode opératoire avec 1,3 g (0,01 mole) de *p*.anisylacétylène et 1,8 g (0,01 mole) de ω-bromophénylacétylène.

Solvant de recristallisation : tétrachlorure de carbone. F = 88°. Poids : 2,2 g. Rdt : 97 p. 100.

Anal. : $C_{17}H_{12}O$: Calc. p. 100 : C, 87,89 ; H, 5,20. — Tr. : C, 87,63 ; H, 5,18.

Phényl *p*.nitrophénylbutadiyne
***p*.NO_2.C_6H_4 — C ≡ C - C ≡ C — C_6H_5.** — Même mode opératoire avec 1,5 g (0,01 mole) de *p*.nitrophénylacétylène.

Solvant de recristallisation : toluène. F = 210°. Poids : 2,2 g. Rdt : 89 p. 100. $C_{16}H_9NO_2$. F = 210° (11).

Octanedione-2,7
CH_3CO — $(CH_2)_4$ — $COCH_3$. — 1 g d'octadiyne-1,7 dans 15 ml de méthanol est chauffé au reflux un quart d'heure avec 1 ml d'une solution se composant de 1 g d'oxyde jaune de mercure dissous dans 10 ml d'acide sulfurique à 10 p. 100. Le mélange est versé dans 50 ml d'une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100. On extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche sur chlorure de calcium et évapore à sec. Le résidu est recristallisé dans l'essence. F = 44°. Poids : 1,2 g. Rdt : 91 p. 100. $C_8H_{14}O_2$. F = 44° [15] [16].

Nonanedione-2,8
CH_3CO — $(CH_2)_5$ — $COCH_3$. — Même mode opératoire avec 1 g de nonadiyne-1,8. F = 48°. Poids : 1,35 g. Rdt : 86,5 p. 100. $C_9H_{16}O_2$. F = 46° [15]. F = 48-49° (17).

***p*.Diacétylbenzène**
***p*.CH_3CO — C_6H_4 — $COCH_3$.** — Même mode opératoire avec 0,3 g de *p*.diéthynylbenzène disous dans 5 ml d'acide acétique, en présence de 0,5 ml de solution de sulfate mercurique. Le produit brut est recristallisé dans l'éthanol dilué. F = 114°. Poids : 0,33 g. Rdt : 85 p. 100. $C_{10}H_{10}O_2$. F = 108-110° (18). F = 114° (19).

Diacétyl-9,10 anthracène
méso.CH_3CO — $C_{14}H_8$ — $COCH_3$. — Même mode opératoire avec 1,1 g de diéthynyl-9,10 anthracène dissous à chaud dans 50 ml d'acide acétique, en présence de 5 ml de solution de sulfate mercurique. Durée de chauffage : 1 heure. Le produit brut (poids : 1,1 g ; Rdt : 80 p. 100) est recristallisé deux fois dans l'essence. F = 240°. Poids : 0,75 g. Rdt : 55 p. 100.

Anal. : $C_{18}H_{14}O_2$: Calc. p. 100 : C, 82,42 ; H, 5,39. — Tr. : C, 82,17 ; H, 5,49.

Diphényl-1,4 butanedione-1,3 et diphényl-2,5 furanne C_6H_5 — CO — CH_2 — CO — CH_2 — C_6H_5 et C_6H_5 — C_4H_2O — C_6H_5. — 0,5 g de diphénylbutadiyne dissous dans 15 ml de méthanol est chauffé au reflux 24 heures avec 0,05 g de sulfate de mercure et 0,1 ml d'acide sulfurique à 50 p. 100. On verse le mélange réactionnel dans 50 ml d'eau. On extrait à l'éther. La couche organique est agitée une demi-heure avec une solution saturée d'acétate de cuivre. On essore :

1° Le précipité est le complexe cuivrique de la diphényl-1,4 butanedione-1,3. On le met en suspension dans l'éther et le traite par l'acide sulfurique à 20 p. 100. La couche éthérée est séparée, séchée et distillée. On recristallise le résidu dans l'éthanol. F = 54°. Poids : 0,15 g. Rdt : 26 p. 100. $C_{16}H_{14}O_2$. F = 54° (3).

2° Le filtrat contient du diphényl-2,5 furanne. On l'extrait à l'éther et le recristallise dans de l'éthanol. F = 91°. Poids : 0,35 g. Rdt : 64 p. 100. $C_{16}H_{12}O$. F = 87-88° (3). F = 91° (21).

Pour les essais de courte durée où nous avons à récupérer le diacétylénique de départ, une chromatographie sur colonne d'alumine est nécessaire pour séparer le diphénylbutadiyne du diphényl-2,5 furanne après la précipitation de la diphényl-1,4 butanedione-1,3 par son complexe cuivrique. Nous avons utilisé l'alumine CBT_0 et le furanne se laisse éluer le premier par du benzène.

***p*.Bromophényl-1 phényl-4 butanedione-2,4 et *p*.bromophényl-2 phényl-5 furanne**
***p*.Br.C_6H_4 — CH_2 — CO — CH_2 — CO — C_6H_5 et *p*.Br.C_6H_4 — C_4H_2O — C_6H_5.** — Même mode opératoire avec 0,5 g de *p*.bromophényl phénylbutadiyne dissous dans 15 ml d'acide acétique. Dicétone : F = 72°. Poids : 0,05 g. Rdt : 9 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{13}BrO_2$: Calc. p. 100 : C, 60,58 ; H, 4,13 ; Br, 25,19. — Tr. : C, 60,42 ; H, 4,31 ; Br, 25,07.

Furanne : F = 127°. Poids : 0,4 g. Rdt : 74 p. 100. $C_{16}H_{21}BrO$. F = 127° (20).

***p*.Anisyl-2 phényl-5 furanne**
***p*.CH_3O.C_6H_4 — C_4H_2O — C_6H_5.** — Même mode opératoire avec 0,5 g de *p*.anisylphénylbutadiyne dis-

sous dans 15 ml d'éthanol. F = 126°. Poids : 0,45 g. Rdt : 84 p. 100.

Anal. : $C_{17}H_{14}C_2$: Calc. p. 100 : C, 81,57 ; H, 5,64. — Tr. : C, 81,37 ; H, 5,72.

p.Nitrophényl-1 phényl-4 butanedione-2,4 et p.nitrophényl-2 phényl-5 furanne
$p.NO_2.C_6H_4 - CH_2 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$ et $p.NO_2.C_6H_4 - C_4H_2O - C_6H_5$. — Même mode opératoire avec 0,5 g de *p.*nitrophénylphénylbutadiyne dissous dans 15 ml d'acide acétique. Dicétone : F = 90°. Poids : 0,25 g. Rdt : 40 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{13}NO_4$: Calc. p. 100 : C, 67,83 ; H, 4,62 ; N, 4,94. — Tr. : C, 67,57 ; H, 4,50 ; N, 5,03.

Furanne : F = 132°. Poids : 0,2 g. Rdt : 42 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{11}NO_3$: Calc. p. 100 : C, 72,43 ; H, 4,18 ; N, 5,23. Tr. : C, 72,68 ; H, 4,02 ; N. 5,42.

Diphényl-1,4 butanedione-1,3
$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - C_6H_5$. — On prépare dans un récipient 1,2 g (0,05 atome) de sodium pulvérisé, puis on introduit 6 g (0,05 mole) d'acétophénone dissous dans 25 ml d'éther anhydre. On refroidit le récipient à 0° et introduit lentement, sous agitation, 8,5 g (0,05 mole) de phénylacétate d'éthyle. On agite une demi-heure puis on porte à ébullition encore une demi-heure, jusqu'à ce que tout le sodium disparaisse. On ajoute 10 ml d'acide acétique, puis une solution saturée d'acétate de cuivre. On continue comme précédemment. F = 54°. Poids : 6 g. Rdt : 51 p. 100. $C_{16}H_{14}O_2$. F = 54-56° [22].

p.Bromophényl-1 phényl-4 butanedione-1,3
$p.Br - C_6H_4 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - C_6H_5$. — Même mode opératoire avec 10 g (0,05 mole) de *p.*bromoacétophénone. F = 78°. F = 80-81° [23]. Poids : 5,8 g. Rdt : 37,5 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{13}BrO_2$: Calc. p. 100 : C, 60,58 ; H, 4,13 ; Br, 25,19. Tr. : C, 60,69 ; H, 4,15 ; Br, 25,24.

p.Anisyl-1 phényl-4 butanedione-1,3
$p.CH_3O.C_6H_4 - CO - CH_2 - CO - CH_2 - C_6H_5$. — Même mode opératoire avec 7,5 g (0,05 mole) de *p.*méthoxyacétophénone. F = 78°. F = 75-76° [24]. Poids : 4,2 g. Rdt : 31 p. 100.

Anal. : $C_{17}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 76,10 ; H, 6,01. — Tr. : C, 75,92 ; H, 5,93.

p.Bromophényl-1 phényl-4 butanedione-2,4
$p.Br.C_6H_4 - CH_2 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$. — Même mode opératoire avec 5 g (0,02 mole) de *p.*bromophénylacétate d'éthyle et 2,4 g (0,02 mole) d'acétophénone. F = 72°. Poids : 2,3 g. Rdt : 37 p. 100.

Anal. : $C_{16}H_{13}BrO_2$: Calc. p. 100 : C, 60,58 ; H, 4,13 ; Br, 25,19. — Tr. : C, 60,36 ; H, 4,13 ; Br, 25,18.

p.Anisyl-1 phényl-4 butanedione-2,4
$p.CH_3O.C_6H_4 - CH_2 - CO - CH_2 - CO - C_6H_5$. — Même mode opératoire avec 4 g (0,02 mole) de *p.*anisylacétate d'éthyle et 2,4 g (0,02 mole) d'acétophénone. F = 55°. Poids : 2 g. Rdt : 33 p. 100.

Anal. : $C_{17}H_{16}O_3$: Calc. p. 100 : C, 76,10 ; H, 6,01. — Tr. : C, 75,86 ; H, 6,10.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les complexes des métaux de transition avec les composés éthyléniques

Vu et approuvé :
Paris, le 22 février 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.

VO-QUANG YEN

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

Dépôt légal : 1962, 4e trimestre, n° d'ordre 3888, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Printed in France. Imprimerie Barnéoud S. A., Laval, n° 4539. — 12-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962